

Ueber die

M o l e k u l a r v o l u m i n a

einiger Substitutionsprodukte

aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karl - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Sigmund Feitler

aus Kaplitz (Böhmen).

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1889.

6

Ueber die

M o l e k u l a r v o l u m i n a

einiger Substitutionsprodukte

aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard - Karl - Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Sigmund Feitler

aus Kaplitz (Böhmen).

Tübingen.

Druck von H. Laupp jr.

1889.

Von der Fakultät angenommen am 4. März 1889.

Seinem lieben Bruder Jacques

als ein kleines Zeichen der Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Seinem lieben Bruder Jacques

als ein kleines Zeichen der Dankbarkeit

von Vertheiser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Anregung des Herrn Professor Dr. *Lothar Meyer* ausgeführt.

Gerne benütze ich die Gelegenheit, um auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. *L. Meyer*, Herrn Professor Dr. *Karl Seubert* und Herrn Privatdocenten Dr. *Eugen Lellmann* für das Wohlwollen und für das mir während meiner ganzen Studienzeit entgegengebrachte Interesse meinen verbindlichsten Dank abzustatten.

Insbesondere bin ich Herrn Professor Dr. *L. Meyer* für seinen schätzbaren Rat bei Ausführung dieser Arbeit für immer verpflichtet.

Vorlesung über die Geschichte der Philosophie
in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts
von Prof. Dr. A. W. Meyer
Herausgegeben von Prof. Dr. A. W. Meyer
Leipzig, Verlag von C. F. W. Neumann, Neudamm
1871

Preis 1 Mark 50 Pfennig
In Commission bei
C. F. W. Neumann, Neudamm
und
H. W. Meyer, Leipzig

Einleitung.

Um einen Einblick in die Konstitution der Körper zu gewinnen, verlässt der Chemiker zur Erforschung derselben manchmal die rein chemischen Methoden und begibt sich auf das Gebiet des Physikers, sei es, dass ihn die Bestimmung der physikalischen Konstanten rascher zum Ziele führe, oder sei es auch, dass ihm der chemische Weg infolge sekundärer Prozesse keinen klaren Einblick in den Aufbau oder die Zersetzung des zu untersuchenden Körpers gestattet, oder auch nur, um durch die Bestätigung der auf ganz verschiedenen Wegen gefundenen Resultate eine grössere Wahrscheinlichkeit für seine Annahme zu gewinnen.

Unter den physikalischen Konstanten ist eine der beachtenswertesten das Molekularvolumen, d. i. der Quotient aus dem Molekulargewicht und der Dichte, namentlich das der organischen Verbindungen. Seine Untersuchung hat eine Reihe interessanter Beziehungen zu der Zusammensetzung der Stoffe zu Tage gefördert und dazu einer grossen Zahl von Forschern Anlass gegeben, für die verschiedensten Substanzen das Molekularvolumen zu bestimmen.

Aus ihren Arbeiten sind Gesetzmässigkeiten abgeleitet worden, die dazu dienen können, auf eine bestimmte Lagerung der Atome in der Verbindung zu schliessen. Bevor ich die Resultate meiner Arbeit hier mitteile, will ich in kurzer Uebersicht die Thatsachen anführen, die von den verschiedenen Beobachtern gefunden wurden, ohne Rücksicht darauf, ob dieselben bereits widerlegt sind, und ohne mich strenge an die chronologische Reihenfolge zu halten.

Historischer Rückblick.

Roger und *Dumas* ¹⁾ versuchten zuerst die Bestimmung des Volums, das die Atomgewichte der einfachen Körper einnehmen, und

¹⁾ Journ. de phys. 92 pag. 409.

nannten den Quotienten aus Atomgewicht durch die Dichtigkeit Atomvolumen.

Sie zogen aus ihren Arbeiten den Schluss, dass die Volumen der einfachen Körper eine arithmetische Reihe bilden, was sich aber in keiner Weise bestätigte.

Die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete rühren von *Kopp* her.

Kopp hatte zu einer Zeit seine Bestimmungen begonnen, als man noch zwischen Atom- und Molekulargewicht keinen Unterschied machte, zu einer Zeit, in der nur eine kleine Zahl isomerer Verbindungen bekannt und die Methoden zu ihrer Reindarstellung oft sehr mangelhaft waren.

Trotzdem ist es diesem verdienten Forscher gelungen, eine Reihe von Gesetzmässigkeiten zu finden, die noch heute ob ihres grossen theoretischen und praktischen Interesses hohe Bedeutung haben.

Und hätte *Kopp* durch seine Arbeiten nichts anderes erreicht, als anregend auf andere gewirkt zu haben, sie würden schon darum nicht hoch genug anzuschlagen sein.

Es kann dies nicht genug betont werden, zumal in neuerer Zeit schon zu wiederholten Malen das Vorhandensein der von ihm gefundenen Gesetzmässigkeiten bestritten wurde, weil sie nicht genau zutreffen, obgleich *Kopp* selbst in seinen Abhandlungen dieselben stets nur als annähernd, aber nie als genau gültig hingestellt hat.

Es wird heute gewiss niemanden Wunder nehmen, der der Wandlungen gedenkt, welche die Chemie, von der Zeit, als *Kopp* seine Arbeiten begann, bis heute durchgemacht hat, dass manche der aufgestellten Sätze heute nicht mehr in der ursprünglichen Form gelten, während die meisten derselben auch jetzt noch als mit grosser Annäherung geltend betrachtet werden können.

Kopp stellte sich, als er sich schon in seiner Inaugural-Dissertation¹⁾ mit diesem Gegenstande beschäftigte, die Aufgabe, die Mengen, in welchen sich die Körper zu chemischen Verbindungen vereinigen, nicht nur dem Gewichte, sondern auch dem Volumen nach zu betrachten. Er nennt den Quotienten aus dem spezifischen Gewicht in das Atomgewicht das spezifische Volumen und später, nach einem Vorschlage Schröders²⁾, Atomvolumen des Körpers.

¹⁾ Pogg. Ann. 47, p. 137.

²⁾ Pogg. Ann. 50, p. 552.

Dieser Name ist jetzt für die einfachen Körper beibehalten worden, während man für die zusammengesetzten selbstverständlich den Namen Molekularvolumen gebraucht.

*Kopp*¹⁾ beschäftigte sich zuerst mit der Untersuchung isomorpher Körper und fand, dass isomorphe Körper gleiches, Körper, die nahezu isomorph sind, nahezu gleiches Molekularvolumen haben.

Gleiches spezifisches Volumen der Körper lasse aber keineswegs immer auf Isomorphismus schliessen.

Eine Aenderung der spezifischen Volume, z. B. durch Erwärmen, bedinge stets auch eine Aenderung der Krystallform des Körpers.

*Persoz*²⁾ fand die Gesetze für den Isomorphismus ebenfalls und glaubte, dass annähernd die spezifischen Volume aller Körper Vielfache der Zahl 56 seien und dass gleiche Aequivalente vieler analog zusammengesetzter Körper gleiche Volume hätten.

*Schröder*³⁾ fand das Gesetz für isomorphe Körper ebenfalls bestätigt, glaubte aber, im Gegensatz zu *Kopp*, aus dem gleichen spezifischen Volumen der Körper auch auf deren Isomorphismus schliessen zu können.

Er untersuchte sodann, inwiefern das spezifische Volum einer Verbindung von den sie zusammensetzenden Teilen abhängt und fand die interessante Thatsache, dass durch Subtraktion der spezifischen Volume der korrespondierenden Bestandteile von dem spezifischen Volumen der Verbindung für das spezifische Volumen des gemeinsamen Bestandteils ein gleicher Rest bleibt.

Die Differenz zwischen der Summe der spezifischen Volume der Bestandteile im isolierten Zustande und dem spezifischen Volumen der Verbindung sei jedoch nicht als Kondensation oder Expansion der Verbindung, sondern als Kontraktion oder Expansion eines oder aller Bestandteile anzusehen, so dass das spezifische Volumen der Verbindung unter allen Umständen als die Summe der spezifischen Volume, mit welchen die sie zusammensetzenden Elemente in die Verbindung eingehen, zu betrachten sei.

Er behauptete ferner, dass das spezifische Volumen, welches ein Bestandteil in einer Verbindung einnimmt, zum spezifischen Volumen, welches er im freien Zustand zeigt, in einem einfachen Verhältnis stehe.

¹⁾ Ann. 36, p. 1.

²⁾ Introduction à l'étude de la chimie moléculaire p. 831.

³⁾ Pogg. Ann. 50, p. 553.

Er glaubte die Isomerie der Körper dadurch bedingt, dass unter verschiedenen Umständen ein Bestandteil in der Verbindung ein verschiedenes spezifisches Volumen einnehmen könne.

Kopp machte in einer Schrift¹⁾ auf die Willkürlichkeit der *Schröder'schen* Annahme aufmerksam, indem er darauf hinwies, dass die Verbindungen nach Volumen noch nicht so hinreichend gekannt seien, um derartige Schlüsse zu gestatten.

Er untersuchte das spezifische Volumen der Metalle und ihrer Verbindungen und zeigte, dass die schweren Metalle immer mit demselben spezifischen Volumen in alle Verbindungen eingehen, dass dagegen die leichten Metalle in Verbindungen andere Räume erfüllen, als im isolierten Zustande. Unter denselben Verhältnissen seien sie jedoch immer konstant. Die Summe der spezifischen Volume der Bestandteile sei annähernd gleich dem spezifischen Volumen der Verbindung.

*Schröder*²⁾ suchte das spezifische Volumen auch noch mit andern Eigenschaften in Verbindung zu bringen.

Er behauptete, die Körper würden um so dichter, schwerer schmelzbar, unauflöslicher und weniger flüchtig, mit je kleinerem spezifischem Volumen die Bestandteile in der Verbindung enthalten seien, und glaubte zeigen zu können, dass, wenn das spezifische Volumen eines Körpers nach einfachen Verhältnissen sich kondensiere, sich auch die spezifische Wärme dieses Körpers nach einfachen, bestimmten Verhältnissen ändere.

*Ammermüller*³⁾ zog aus seinen Arbeiten Schlüsse, die schon damals nicht vermochten, grösseres Interesse zu erregen, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen werden möge.

*Gmelin*⁴⁾ führte den Begriff der Atomzahl ein, womit er den reziproken Wert des spezifischen Volums bezeichnet.

Er stellt den Satz auf, dass die Atomzahl einer Verbindung gleich sei der Summe der Atomzahlen der Bestandteile, dividiert durch das Quadrat der Anzahl der Atome.

Die von ihm selbst angeführten Beispiele sind jedoch mehr ein Beweis gegen als für die Gültigkeit des Gesetzes.

Kopp dehnte nun, nachdem er seine umfangreichen Arbeiten

¹⁾ Ueber das spezifische Gewicht der chemischen Verbindungen, Frankf. 1841.

²⁾ Pogg. Ann. 52, p. 269—282.

³⁾ Ann. 40, p. 173.

⁴⁾ Handbuch der Chemie, 4. Auflage, I, p. 53, 57 u. 78.

über die spezifischen Volume der anorganischen Verbindungen veröffentlicht hatte, seine Betrachtungsweise auch auf organische, namentlich flüssige Verbindungen aus, die wegen der leichteren und zuverlässigeren Bestimmung der Dichte auch viel sicherere Resultate erwarten liessen.

Die Frage, bei welcher Temperatur die Volume verschiedener Körper vergleichbar seien, wird im Verlaufe dieser Arbeit noch Gegenstand der Behandlung sein.

Hier sei vorläufig erwähnt, dass *Kopp* die spezifischen Volumina der verschiedenen Flüssigkeiten bei den Temperaturen mit einander verglich, bei welcher ihre Dämpfe gleiche Tension haben, also bei ihren Siedepunkten.

*Kopp*¹⁾ untersuchte eine für die damalige Zeit (1842) grosse Zahl organischer Verbindungen und leitete aus seinen Versuchen folgende Gesetze ab, für die er aber, wie stets, nur annähernde Gültigkeit in Anspruch nahm.

Nach ihm ist das Molekularvolumen einer Säure um 534 Einheiten²⁾ kleiner, als das des entsprechenden Aethylesters und um 300 Einheiten kleiner, als das des zugehörigen Methylesters.

Daraus folgt, dass das Molekularvolumen des Aethylesters immer um ca 234 Einheiten grösser ist, als das der entsprechenden Methylverbindung.

Das Molekularvolumen der Chlorverbindung ist stets grösser als das der entsprechenden Wasserstoffverbindung, derart, dass, wenn in einer solchen Verbindung x Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt werden, das spezifische Volumen derselben um $x \cdot 80$ Einheiten grösser ist, als das der früheren.

Aus der Vergleichung der spezifischen Volumina der Säuren einerseits und deren Aethyl- und Methylester andererseits, sowie der Wasserstoffverbindungen mit den entsprechenden Chlorverbindungen ergab sich, dass einer gleichen Zusammensetzungs-differenz der Verbindungen eine gleiche Differenz der spezifischen Volume entspricht.

Kopp wies auch darauf hin, wie sehr durch eine kleine Verunreinigung des Materials das spezifische Volumen der Verbindung modifiziert werde, und auch auf den Einfluss, den die Temperatur

¹⁾ Ann. 41, p. 79 u. 169.

²⁾ Den Werten sind die damals üblichen *Berzelius*'schen Atomgewichtszahlen $O = 100$ zu Grunde gelegt.

bei der Vergleichung auf das Resultat ausübe, wodurch die Untersuchungen bedeutend erschwert seien.

Er nennt solche Temperaturen, die einen Vergleich der spezifischen Volume gestatten, korrespondierende.

Untersucht man nun Körper bei solchen korrespondierenden Temperaturen, so findet man Regelmässigkeiten, die sich sonst nicht finden lassen.

So z. B. fand *Kopp* ¹⁾, dass das spezifische Volumen des Alkohols, der nach der damaligen Ansicht aus Aether und Wasser zusammengesetzt war, gleich der Summe der spezifischen Volume des Aethers und Wassers sei, korrespondierende Temperaturen vorausgesetzt, dass also bei der Vereinigung des Aethers und Wassers zu Alkohol keine Kontraktion stattfinde.

Zu diesem Resultat gelange man nicht, wenn man die spezifischen Volume bei verschiedenen Temperaturen vergleiche.

Um diese Zeit veröffentlichte *Schröder* ²⁾ die Ergebnisse seiner Untersuchungen der spezifischen Volume, sowohl der festen als auch der flüssigen Verbindungen.

In denselben betrachtet er eine grosse Anzahl von Salzen fast aller bekannten Elemente und leitet daraus die Atomvolume derselben ab.

Aus den Oxyden bestimmt er das Atomvolum des Sauerstoffs, aus den Sulfiden das des Schwefels.

Bei Gelegenheit der Diskussion der Molekularvolume von Flüssigkeiten polemisiert er in ziemlich scharfer Weise gegen *Kopp*, dessen Satz, dass die Differenz der Molekularvolume bei homologen Reihen konstant sei, er anführt, ebenso, dass bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff das Molekularvolumen um eine bestimmte Grösse wachse.

Seine Betrachtungen über die Molekularvolume flüssiger Verbindungen fassen in den zwei Sätzen:

1) Die Molekularvolume der flüssigen Verbindungen stehen im Verhältnis ganzer Zahlen, wenn man dieselben bei ihrem Siedepunkt vergleicht und

2) wenn sich flüssige Elemente verbinden, so stehen die dabei

¹⁾ Ann. 46, p. 215.

²⁾ Die Molekularvolumina der chemischen Verbindungen im festen und flüssigen Zustande, Mannheim 1843, Verlag von Bassermann.

stattfindenden Kondensationen im Verhältnis ganzer Zahlen zu dem Volumen der Elemente.

Kopp ¹⁾ trat in einer eigenen Schrift den Angriffen *Schröders* energisch entgegen.

Er wies in derselben das Unrichtige der *Schröder'schen* Annahme nach, der oft verdienstliche Leistungen für die Wissenschaft dadurch unbrauchbar mache, dass er von einer vorgefassten Meinung nicht ablasse und seine Resultate derselben unter allen Umständen anzupassen suche.

Während nun *Kopp* damit beschäftigt ist, weiteres Material zu sammeln, Dichtigkeitsbestimmungen der Körper bei ihren Siedepunkten vorzunehmen, haben andere Forscher sich mit demselben Gegenstande beschäftigt.

Pierre ²⁾ hat die Ausdehnung vieler Körper durch die Wärme untersucht.

Er hat die Resultate seiner Arbeit eigentlich einem andern Zwecke dienstlich gemacht, indem er untersuchte, inwiefern verschiedene Flüssigkeiten zur Füllung richtig zeigender Thermometer benützt werden können.

Aus seinen Untersuchungen über die spezifischen Volume wäre hervorzuheben, dass er fand, dass das Molekularvolumen des Schwefligsäureäthers gleich sei der Summe der spezifischen Volume der beiden Komponenten, die Siedepunkte als Vergleichstemperatur angewandt. Später machte er darauf aufmerksam ³⁾ dass isomere Flüssigkeiten, bei der Abkühlung um gleichviel Grade unter ihrem Siedepunkte, sich im allgemeinen nicht gleichmässig, sondern um verschieden viel zusammenziehen.

Nur der Essigsäuremethyl- und Ameisensäureaethylester ⁴⁾ machen eine Ausnahme, indem bei ihnen die Zusammenziehung gleichmässig erfolgt.

Im Verein mit *Puchot* ⁵⁾ fand er, dass Flüssigkeiten innerhalb derselben Temperaturabstände um so ausdehnbarer seien, je niedriger ihr Siedepunkt liegt.

Nimmt man die Volume bei den Siedetemperaturen zur Einheit,

¹⁾ Bemerkungen zur Volumtheorie, Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1844.

²⁾ Ann. chim. phys. [3] XV, 325; XIX, 193; XX, 5; XXI, 336.

³⁾ Compt. rend. XXXI, 378.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [3] XXXI, 118; XXXIII, 199.

⁵⁾ Ann. chim. phys. [4] XXII, 311—319.

so werden die Volume des Propyl- und Butylchlorids in gleichen Abständen von ihren respektiven Siedepunkten durch gleiche Zahlenwerte ausgedrückt.

Nach längerer Pause veröffentlichte nun *Kopp*¹⁾ seine Untersuchungen über die spezifischen Volume flüssiger Verbindungen, bei welchen er die früher gefundenen Regelmässigkeiten teils bestätigt fand, teils dieselben erweiterte.

Die Ergebnisse seiner Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- 1) Gleicher Zusammensetzungsdifferenz entspricht gleiche Differenz im spezifischen Volumen.
- 2) Aequivalente Mengen Wasserstoff und Sauerstoff nehmen in flüssigen Verbindungen nahezu gleiche Räume ein.
- 3) Das spezifische Volum einer Verbindung kann gleich gesetzt werden der Summe der spezifischen Volume der Bestandteile.
- 4) Denselben Elementen kommt stets dasselbe spez. Volum zu.
- 5) Isomere Verbindungen haben gleiche Molekularvolumina, während bei polymeren Verbindungen die Molekularvolume im Verhältnis der Aequivalentgewichte der Verbindungen stehen. Hat man also eine Verbindung $C_xH_yO_z$, so ist das Molekularvolumen $V(C_xH_yO_z) = x \cdot c + y \cdot h + z \cdot o$, wobei c , h und o die Atomvolume des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs bedeuten.

Es ist aber nicht statthaft, falls einer Verbindung das doppelte Molekulargewicht zukommt, auch das Molekularvolumen zu verdoppeln.

Alle diese Regelmässigkeiten hören aber auf, sobald man die Molekularvolume bei absolut gleichen Temperaturen beobachtet.

Kopp weist nun auch nach, dass das spezifische Volumen mit der Konstitution der Verbindungen im engen Zusammenhang stehe, und dass, namentlich in den organischen Säuren, das Sauerstoffatom das mit dem Kohlenstoff doppelt verbunden ist, ein anderes spezifisches Volum hat, als das mit einer Affinität an Wasserstoff gebundene.

Kopp nannte das erstere, da es bei den Verbindungen, die nach dem Typus Wasser zusammengesetzt angesehen wurden, im Radikal sich befand, das intraradikale, das letztere, welches ausserhalb stand, das extraradikale Sauerstoffatom.

Hier seien sie immer nach den zwei Gruppen $C=O$ und $-O-H$,

¹⁾ Ann. 92, p. 1.

in welchen sich dieselben finden, mit Carbonyl- resp. Hydroxyl-Sauerstoff bezeichnet.

Indem *Kopp*¹⁾ seine Untersuchungen auf diesem Gebiete fortsetzte, fand er, dass einer Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 in den aliphatischen Verbindungen eine Differenz im Molekularvolumen von 11 Einheiten entspricht.

Wird ein Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome vertreten, so bleibt das spezifische Volum nahezu unverändert, ebenso, wenn zwei Wasserstoffatome an die Stelle eines Kohlenstoffatoms treten.

Aus der empirischen Formel lasse sich jedoch das Molekularvolumen nicht genau angeben, vielmehr sei es notwendig, auf die Konstitutionsformel zurückzugreifen, da, wie bereits erwähnt, der Sauerstoff ein verschiedenes Atomvolumen hat, je nachdem er mit zwei oder nur mit einer Valenz an das benachbarte Element gekettet ist.

Aehnliches ist bei dem Schwefel der Fall, während das Atomvolumen der einwertigen Elemente konstant ist.

Kopp fand $V(\text{CH}_2) = 22$.

Da nun $V(\text{C}) = V(\text{H}_2)$ ist, so ergibt sich $V(\text{C}) = 11$ und $V(\text{H}) = 5,5$. Aus dem Molekularvolumen des Wassers leitet *Kopp* das spezifische Volumen des Hydroxyl-Sauerstoffs ab und zwar, da

$$\begin{array}{rcl} V(\text{H}_2\text{O}) & = & 18,8 \\ V(\text{H}_2) & = & 11 \\ \hline V_o(\text{O}) & = & 7,8 \end{array}$$

wobei V_o das spezifische Volum des extraradikalen Sauerstoffs bedeuten soll.

Für den Carbonyl-Sauerstoff findet *Kopp* $V_i(\text{O}) = 12,2$, wobei V_i das spezifische Volumen für das intraradikale Sauerstoffatom bedeutet.

Ebenso findet er für den Schwefel, falls er sich so gebunden findet, wie in den Merkaptanen $V(-\text{S}-) = 11,3$ für $V(=\text{S}) = 14,3$ wie es beispielsweise im Schwefelkohlenstoff $\text{S}=\text{C}=\text{S}$ der Fall ist.

Indem er vom Molekularvolumen einer Menge Halogenverbindungen die Werte für die entsprechenden Molekularvolumen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einsetzte und abzog, fand er

$$V(\text{Cl}) = 22,8; V(\text{Br}) = 27,5; V(\text{J}) = 37,5.$$

Kopp hob hervor, dass dem freien Brom bei seinem Siedepunkte dasselbe Volumen zukäme, wie in den Verbindungen. Auch Phos-

¹⁾ Ann. 95, p. 1, 121, 153 u. 303.

phor und Arsen scheinen gleiche spezifische Volume zu besitzen, circa $V(P) = V(As) = 26$, dagegen ist beim Antimon ungefähr $V(Sb) = 33$.

Mit diesen Werten berechnet *Kopp* die Molekularvolume einer ziemlichen Anzahl von Substanzen, die durch den Versuch bereits ermittelt wurden und findet Abweichungen, die im Maximum 4 Prozent betragen.

Er stellt so einen allgemeinen Ausdruck auf, welcher gestattet, das spezifische Volumen der Verbindung annähernd zu berechnen, vorausgesetzt, dass die Verkettungsweise der einzelnen Elemente bekannt ist.

Er selbst will jedoch diesen Ausdruck bloss als »Interpolationsformel« hingestellt wissen, indem er sagt: »Nichts berechtigt zu der Annahme, dass sich nicht noch andere brauchbarere Ausdrücke aufstellen lassen, und wenn ein anderer bei gleich genauer Darstellung aller beobachteten Resultate einfacher ist, oder bei gleicher Einfachheit alle betrachteten Resultate genauer wiedergibt, so ist er unbedingt dem hier angenommenen vorzuziehen.«

Für das Atomvolumen des Stickstoffs findet *Kopp*¹⁾ aus Vergleichen der Molekularvolume der stickstoffhaltigen Verbindungen, dass da grosse Verschiedenheiten auftreten, je nachdem sich der Stickstoff in der Amido-, Nitro- oder Cyan-Gruppe befindet. So haben z. B. Butylamin $C_4H_9 \cdot NH_2$ und Anilin $C_6H_5NH_2$ gleiches Molekularvolumen, da $V(C) = V(H_2)$ ist, dagegen haben Aethylamin $C_2H_5NH_2$ und Propionitril $C_2H_5 \cdot CN$ ganz verschiedene spezifische Volume, obgleich aus theoretischen Gründen kein Unterschied obwalten sollte, da auch hier ein Kohlenstoffatom durch zwei Wasserstoffatome substituiert erscheint.

Auch bei den Stickstoffverbindungen findet sich im allgemeinen dass das Atomvolumen desselben grösser ist, wenn das Stickstoffatom durch mehrere Verwandtschaftseinheiten an dasselbe Element gebunden, wie wenn es an mehrere verschiedene Elemente oder Gruppen gekettet ist²⁾.

Vor kurzem hat *Kopp*³⁾ noch einmal in Angelegenheit der Molekularvolume das Wort ergriffen.

Indem er die bedeutendsten der neueren Arbeiten einer Betrach-

¹⁾ Ann. 97, p. 374 und Ann. 100, p. 367.

²⁾ Ueber eine Erklärung darüber siehe *Lothar Meyer*, »Moderne Theorien«, 5. Auflage, p. 294.

³⁾ Ann. 250, p. 1—117.

tung unterwirft, weist er darauf hin, dass auch jetzt, wo man die Isomerieverhältnisse so genau studiert hat, wo exakte Methoden ausgearbeitet sind, die verschiedenen Isomeren darzustellen, doch die Resultate der Forscher, soweit sie sich mit der Untersuchung derselben Substanzen beschäftigt haben, von einander abweichen und diese Abweichungen nicht kleiner sind als die, welche sich aus seinen Gesetzen ergeben, die er damals mit verhältnismässig geringen Hilfsmitteln aufgestellt hat.

Damit werden wohl die meisten Einwände, die man seinen Arbeiten gemacht hat, entkräftet, da *Kopp* ja immer, wie es bereits hervorgehoben wurde, diese Gesetzmässigkeiten nur als mit grosser Annäherung geltend hingestellt hat. Es wäre nicht von grossem Nutzen, seine Regeln zu verwerfen, bevor man bessere gefunden hat. Vielmehr mögen sie dazu beitragen, auf Grund derselben mit Zuhilfenahme neuer Thatsachen einen tieferen Einblick in den Bau der Substanzen zu gewinnen, um, so fortschreitend, die Gesetze, ähnlich wie dies bei andern Naturwissenschaften der Fall war, bis zur höchsten Vollkommenheit auszubilden.

*Tschermak*¹⁾ beobachtet die spezifischen Volume der Verbindungen bei ihrem Schmelz- oder Erstarrungspunkt. Er suchte allgemeine Ausdrücke für das spezifische Volumen in seiner Abhängigkeit von den das Molekül bildenden Atomen.

*Buff*²⁾ machte darauf aufmerksam, dass die Elemente je nach der Wertigkeit, die ihnen zukommt, ein verschiedenes spezifisches Volumen zeigen. So besitzt nach ihm der Schwefel in der zweiwertigen Form das spezifische Volumen 27,8 bis 28,8; dort, wo er vierwertig auftritt, den Wert 22,6 und als sechswertiger Schwefel nur den Wert von 12 Einheiten. Aehnliches zeigte er auch von andern Elementen. Namentlich legte er dem Kohlenstoff in den Olefinen, den er als zweiwertig annahm, ein anderes spezifisches Volumen bei, als dem vierwertigen.

*Mendelejew*³⁾ benützte die Bestimmung des Molekularvolumens zur Entscheidung der Reaktionsvorgänge.

Um die diesbezüglichen Resultate seiner Forschung kurz mitteilen zu können, müssen einige allgemeine Begriffe und Definitionen vorausgeschickt werden.

¹⁾ Sitzber. der k. Akad. der Wiss. zu Wien, Bd. 35 u. 36.

²⁾ Ann. Suppl. IV, p. 129.

³⁾ Petersburg. Akad. Bull. XVII, 49. Chem. Centr. 1858, p. 833 u. 849.

Die Moleküle definiert *Mendelejef* als solche Gewichtsmengen, welche im Gas- oder Dampfzustande gleiche Räume erfüllen. Unter Zusammensetzung versteht er eine Reaktion, bei welcher aus einer gegebenen Anzahl von Molekülen eine geringere Menge derselben entsteht, z. B. $C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2$.

Als Substitution bezeichnet er einen Vorgang, bei welchem aus einer gegebenen Anzahl von Molekülen eine gleiche Anzahl derselben entsteht, z. B. $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix} \Bigg\} O + H_2O = CH_3 \cdot COOH + CH_3COOH$.

Als Zersetzung definiert er den Vorgang, bei dem aus einer geringeren Anzahl von Molekülen eine grössere Anzahl derselben entsteht, z. B. $2C_2H_5 \cdot OH + O_2 = 2CH_3 \cdot COH + 2H_2O$.

Bezeichnet man nun die spezifischen Volume der bei einer Reaktion einwirkenden Körper mit V_a , die der resultierenden Substanzen mit V_e , so ist bei der Substitution ungefähr $V_a = V_e$, seien die einwirkenden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig, z. B.

V (Alkohol) = 57,5	V (Essigsäureaethylester) = 97,8
V (Essigsäure) = 56,5	V (Wasser) = 18,0
$V_a = 114,0$	$V_e = 115,8$

Diese annähernde Gleichheit der spezifischen Volume ist nach ihm unabhängig von den Eigenschaften der wirkenden Elemente und von dem Grade ihrer Verwandtschaft. Bei der Zusammensetzung ist V_a bedeutend grösser, bei der Zersetzung bedeutend kleiner als V_e .

Darin sieht nun *Mendelejef* ein Mittel, die Art einer Reaktion mit Sicherheit zu erforschen. Aus dem spezifischen Volumen des Kaliums und Chlors und dem Molekularvolumen des Chlorkaliums folgert er, dass bei der Bildung des letzteren aus den beiden ersteren nicht eine Substitution, sondern eine Zusammensetzung, dagegen bei der Bildung von Chlorwasserstoff aus Chlor und Wasserstoff Substitution stattfindet.

*Persoz*¹⁾ leitet aus seinen Versuchen die folgenden Sätze ab: 1) Die Flüssigkeiten haben bei ihren Siedepunkten vergleichbare Volume; 2) das Molekül einer Flüssigkeit ist beim Siedepunkt gleich $n \cdot 56$ cc, wo n eine ganze Zahl bedeutet, und 3) das Volumen eines Moleküls ist gleich der Summe der Volume, welche bei der Bildung desselben mitgewirkt haben, ohne Rücksicht darauf, ob alle Ele-

¹⁾ Compt. rend. LX, 1014 u. 1126.

mente vereinigt blieben oder ein Teil derselben ausgetreten ist, z. B.

$$\begin{aligned} V[(C_2H_5)_2O] &= 1344 \text{ cc} = 24.56 \\ V[CH_3 \cdot COOH] &= 784 \text{ cc} = 14.56 \\ V(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5) &= 1344 \text{ cc} = 24.56 \\ V(C_6H_5 \cdot NH_2) &= 1344 \text{ cc} = 24.56 \end{aligned}$$

Dagegen erleidet die Regel 3) Ausnahmen, denn das Molekularvolumen des Schwefelkohlenstoffs $V(CS_2) = 394 \text{ cc}$, während $V(C) + V(S_2) = 280 \text{ cc}$ sind. Ferner findet er die Flüchtigkeit der Körper von ihrem Siedepunkt in der Weise abhängig, dass bei Substanzen, die sich von einander ableiten, mit steigendem spezifischem Volumen der Siedepunkt sich erniedrigt. So ist z. B. das spezifische Volumen der Chlorverbindungen grösser, als das der weniger flüchtigen Oxyde, das der Mercaptane grösser, als das der weniger flüchtigen Alkohole.

Jungfleisch ¹⁾ beschäftigte sich mit der Untersuchung des Molekularvolumens der Chlorsubstitutionsprodukte des Benzols, sowohl bei der Siede- als auch bei ihrer Schmelztemperatur. Er fand, dass die Differenzen im Molekularvolumen bei den Verbindungen C_6H_6 , C_6H_5Cl C_6Cl_6 abwechselnd grösser und kleiner werden, je nachdem das Substitutionsprodukt eine paare oder unpaare Anzahl substituierter Wasserstoffe enthält, wie es folgende Zusammenstellung zeigt:

Substanz	Sdp.	M.-V. beim Sdp.	Differenz	Schmp.	M.-V. beim Schmp.	Differenz
C_6H_6	80,5	96,059		+3	87,151	
C_6H_5Cl	133	114,795	18,136	—40	95,582	8,413
$C_6H_4Cl_2$	171	130,899	16,104	+53	117,600	22,018
$C_6H_3Cl_3$	206	147,921	17,022	+17	124,571	6,971
$C_6H_2Cl_4$	240	164,258	16,337	39	149,171	24,600
C_6HCl_5	270	182,846	18,588	74	154,154	4,983
C_6Cl_6	317	197,916	15,070	228	179,811	25,657

Die spezifischen Volume der Verbindungen nehmen im Mittel um 16,9 Einheiten zu. Bei den paaren Substitutionsprodukten beträgt die Zunahme ungefähr 15,8 Einheiten und ist ausnahmslos geringer als bei den unpaaren, bei welchen sie durchschnittlich 18,1 Einheiten ausmacht. Dieselben Verhältnisse zeigen die Molekularvolumen beim Schmelzpunkt, wo beim Uebergang eines paaren Substitutionsproduktes in einen unpaaren das Molekularvolumen im Mittel um 24,1 Einheiten, beim Uebergang eines unpaaren in einen paaren aber nur ungefähr um 6,8 Einheiten zunimmt. Die Differenz je

¹⁾ Compt. rend. LXIV, 911.

der paaren und unpaaren Substitutionsprodukte ist nahezu gleich, z. B.

Substanz	M.-V.	Differenz	Substanz	M.-V.	Differenz
C_6H_6	87,151		C_6H_5Cl	95,582	
$C_6H_4Cl_2$	117,600	30,449	$C_6H_3Cl_3$	124,571	28,989
$C_6H_2Cl_4$	148,171	31,571	C_6HCl_5	154,154	29,583
C_6Cl_6	179,811	30,640			

Das Mittel aus beiden ist ungefähr 30. Es möge bei dieser Gelegenheit auch auf das merkwürdige Verhalten der Substitutionsprodukte des Benzols bezüglich des Schmelzpunktes hingewiesen werden. Stets liegen die Schmelzpunkte der paaren Verbindungen erheblich höher, wie die der unpaaren, wie dies folgende Zusammenstellung, die ich den »Modernen Theorien« *L. Meyers* entnehme, erkennen lässt:

Schmelzpunkt		Schmelzpunkt	
C_6H_6	+3°	C_6H_6	+3°
C_6H_5Cl	—40°	C_6H_5Br	unter —20°
$C_6H_4Cl_2$	+53°	$C_6H_4Br_2$	+89°
$C_6H_3Cl_3$	+17°	$C_6H_3Br_3$	+44°
$C_6H_2Cl_4$	+139°	$C_6H_2Br_4$	+140°
C_6HCl_5	+86°	C_6HBr_5	über 240°
C_6Cl_6	+228°	C_6Br_6	über 310°

Die Erhöhung der Schmelzpunkte bei den paaren Verbindungen soll nach *Carnelley* in einer möglichst symmetrischen Anordnung der Atome ihren Grund haben.

*Lothar Meyer*¹⁾ hat auf einem ganz eigentümlichen Wege die Molekularvolumina für 19 Gase im flüssigen Zustande bestimmt, nämlich aus dem Reibungskoeffizienten der Gase. Seine Resultate stimmen mit den von *Kopp* gefundenen ziemlich überein, so genau, als man es von auf so verschiedenen Wegen gefundenen Resultaten nur erwarten konnte. Er gelangt auf folgende Weise zu seinen Ergebnissen: Nach der kinetischen Gastheorie ist die mittlere Geschwindigkeit, mit der sich die Gasmoleküle bewegen, proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur und für gleiche Temperaturen bei verschiedenen Gasen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten. Die absoluten Werte dieser Geschwindigkeiten sind von *Clausius* berechnet und sehr gross gefunden worden. Trotzdem bewegen sich die Teilchen nicht schnell von Ort zu Ort, weil sie sehr häufig mit anderen zusammenstossen,

¹⁾ Ann. Suppl. V, 129.

und zwar um so weniger schnell, je häufiger diese Zusammenstösse stattfinden. Die Mittelwerte der Wege, welche diese Teilchen durchlaufen, ohne aneinander zu stossen, nennt man die mittlere Weglänge. Die Bewegung der Teilchen wird um so rascher, wird um so lebhafter sein, je grösser die Geschwindigkeit der Teilchen ist und je bedeutender ihre Weglängen sind. Sind die Teilchen eines Gases sehr klein, so wird sich eine Aenderung der Bewegung schneller ausgleichen als in solchen Gasen, deren Teilchen gross sind. Man kann daher aus der Diffusion, der Wärmeleitungsfähigkeit oder der Veränderung der Geschwindigkeit durch die Reibung einen Schluss auf die Grösse der Teilchen ziehen, was um so eher möglich ist, da man die Reibung der Gase genau studiert hat. Bezeichnet nun m die Masse eines Teilchens, u dessen Geschwindigkeit, s seinen Durchmesser, so ist der Reibungskoeffizient gegeben durch den Ausdruck

$$\eta = \frac{m \cdot u}{4\pi s^2}.$$

Der Reibungskoeffizient kann bestimmt werden aus den Transpirationszeiten der Gase, aus jenen Zeiten, die gleiche Mengen eines Gases unter gleichen Umständen brauchen, um eine enge lange Röhre zu durchlaufen. Er ist diesen direkt proportional. Berechnet man nun das Volumen eines solchen Teilchens, Kugelform vorausgesetzt,

so hat man:
$$v = \frac{4}{3}\pi s^3$$

und setzt man für s den Wert aus η ein, so ist

$$v = \frac{1}{6}\sqrt{\frac{1}{\pi}\left(\frac{m \cdot u}{\eta}\right)^3}$$

Für gleiche Temperaturen ist aber die lebendige Kraft aller Teilchen gleich, daher muss $\frac{m \cdot u^2}{2}$ konstant sein, also $\frac{m \cdot u^2}{2} = c$, wor-

aus sich ergibt $u = \sqrt{\frac{2C}{m}}$. Somit erhält man für $v = C\sqrt{\frac{(V_m)^3}{\eta^3}}$,

wo C eine Konstante bedeutet, die nicht näher bestimmt ist, als dass sie für alle Gase für gleiche Temperaturen gleich ist. Wegen der Unbestimmtheit der Konstante kann man nun nicht die absoluten Volume, wohl aber die Vergleichung der verschiedenen Molekularvolume bei verschiedenen Gasen bestimmen, denn man hat

das Verhältniss
$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\sqrt[4]{\frac{m_1}{m_2}} \cdot \sqrt{\frac{\eta_2}{\eta_1}}\right)^3,$$

wo v_1 , m_1 , η_1 das Volumen, Molekulargewicht und den Reibungskoeffizienten des einen Gases und die korrespondierenden Grössen mit dem Index 2 die entsprechende Bedeutung für das andere Gas haben. So ist z. B. für das Cyangas bei 15° $\eta_1 = 0,000155$, ausgedrückt in Kubikzentimeter, wobei die Sekunde als Zeiteinheit gewählt ist. Für Schwefeldioxyd ist unter denselben Umständen $\eta_2 = 0,000200$;

daher
$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = 1,290,$$

ferner hat man:
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{C_2N_2}{SO_2} = \frac{52}{64} = 0,8125$$

mithin
$$\frac{V_1}{V_2} = 1,25$$

Nach *Kopp* ist für das spezifische Volum bei den Siedepunkten

$$V(SO_2) = 43,9 \text{ bei } -8^\circ,$$

$$V(C_2N_2) = 56 \quad \text{»} \quad -22^\circ,$$

somit
$$\frac{V_1}{V_2} = 1,28.$$

Es stehen daher die Räume, welche die Teilchen im Gaszustande mit ihrer Masse erfüllen, in nahezu demselben Verhältnis zu einander, wie die Räume, die sie im flüssigen Zustande einnehmen.

Hermann ¹⁾ machte Untersuchungen über die Grösse des Atom- und des spezifischen Volums und stellte für die von ihm untersuchten Verbindungen Formeln auf, welche den Volumverhältnissen entsprechen sollen. Weitere Schlüsse hat er aus seinen Arbeiten nicht gezogen.

Tollens ²⁾ beschäftigte sich mit der Bestimmung des Molekularvolumens des Allylkohols und seine Beziehung zum Aceton. Er fand das Molekularvolumen = 73,92. Zu diesem Werte gelangt man auch, wenn man nach *Kopp* das Molekularvolumen berechnet und für den Sauerstoff den dem hydroxylichen Sauerstoff entsprechenden Wert einsetzt. Es ergibt dann die Rechnung den Wert 73,8. Beim Aceton dagegen kommt dem Sauerstoff der Wert 12,2 zu, was ja auch mit der *Kopp*'schen Annahme übereinstimmt.

Eine wesentliche Verbesserung und Erleichterung der bis jetzt stets gebräuchlichen Methoden wurde von *Ramsay* ³⁾ eingeführt.

¹⁾ J. f. pr. Ch. [2] 13, p. 315.

²⁾ Ann. 158 p. 104.

³⁾ B. 12 p. 1024 u. 1556.

Dieselbe soll an anderer Stelle näher beschrieben werden. Jetzt wollen wir uns nur mit den Ergebnissen seiner Forschung beschäftigen. Im ganzen stimmen seine Untersuchungen mit den von *Kopp* aufgefundenen überein. Doch fand er für das spezifische Volumen mancher Elemente andere Werte, so z. B. für Sauerstoff 3,49 und 5,65; für Schwefel 10,27 und 12,79; für Stickstoff in den Amonverbindungen 1,36 in den Cyanderivaten 8,3, in den Basen der Pyridinreihe ungefähr 4,0, im Pyrrol jedoch 9,12. *Ramsay* glaubt in der grossen Verschiedenheit der Werte des Stickstoffs einen Zusammenhang auffinden zu können zwischen diesen Zahlen und jenen, welche die Wärmemengen angeben, die bei der Bildung dieser Körper entwickelt wird. Soweit mir bekannt ist, ist bis jetzt darüber noch nichts veröffentlicht worden.

*Wiebe*¹⁾ hat aus der Ausdehnung durch die Wärme der zu einer homologen Reihe gehörigen Körper eine Formel aufgestellt, welche sowohl den Siedepunkt als auch das Molekularvolumen, resp. die Dichte für dieselben zu berechnen gestattet. Es ist nämlich das Produkt des auf den Ausdehnungskoeffizienten bezogenen Molekularvolumens und der absoluten Siedetemperatur für die zu einer Klasse gehörenden Körper direkt proportional der zum Molekül im Gaszustande vereinigten Atome, also ein durch die Anzahl der Atome bestimmtes Vielfache einer gemeinschaftlichen Konstanten. Diese Konstante ist für verschiedene Körperklassen verschieden, weicht aber innerhalb derselben nur wenig von einander ab. Für die Fettsäuren und die zusammengesetzten Aether derselben variiert sie, wie *Wiebe* bestimmt hat, zwischen 3,1 bis 3,8. Bezeichnet man mit T die absolute Siedetemperatur, mit A das Molekulargewicht, mit n die Anzahl der Atome im gasförmigen Molekül und mit δ_s die Dichte beim Siedepunkt, so gilt für die Fettsäuren und deren Ester, wenn für die Konstante der Mittelwert 3,542 gewählt wird, annähernd folgende Gleichung:

$$\delta_s = \frac{A}{2(n+1) \cdot 3,542}$$

und für das Molekularvolumen

$$V = \frac{A}{\delta_s} = \frac{A}{\frac{A}{2(n+1) \cdot 3,542}} = 2(n+1) \cdot 3,542.$$

¹⁾ B. 13, p. 1263.

Wiebe hat nach dieser Formel gefunden:

Substanz	δ_s		Molekularvolumen	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
H.COOH	1,082	1,120	41,04	41,07
C ₄ H ₉ .COOH	0,773	0,800	132,12	131,98
H.CO.O.CH ₃	0,950	0,941	63,18	63,14
C ₃ H ₇ .CO.O.C ₂ H ₅	0,775	0,779	149,52	149,73

Er berechnete für eine grössere Anzahl von Stoffen δ_s und das Molekularvolumen, doch reicht das vorhandene Material nicht aus, um den Einfluss, den die Konstitution der Stoffe auf diese Konstanten ausübt, zu bestimmen.

*Thorpe*¹⁾ hat eine grosse Anzahl von Flüssigkeiten auf ihr Molekularvolumen untersucht und seine Arbeiten erhalten durch die grosse Sorgfalt, mit der er vorging, erhöhten Wert. Er gibt zuerst Tabellen an für die Umwandlung der Quecksilberthermometergrade in solche des Luftthermometers, ferner für die Korrektur der Thermometerablesungen, für die Dilatometerangaben u. s. w. Ueber die Ergebnisse seiner Forschung lässt sich berichten, dass es *Thorpe* gewiss scheint, dass manchen isomeren Flüssigkeiten sogar von demselben chemischen Typus kein gleiches spezifisches Gewicht, somit auch kein gleiches spezifisches Volumen zukommt. Diese Ausnahmen sind bei bloss Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Verbindungen gewöhnlicher und überschreiten die Abweichungen von dem allgemeinen Gesetz, namentlich bei den Benzolderivaten, die anzunehmenden Versuchsfehler. Für Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff müsse man, in Uebereinstimmung mit *Kopp*, annehmen, dass diese Elemente veränderliche spezifische Volumes haben, während sonst, nach den bisherigen Beobachtungen, keinem andern Element ein veränderliches Atomvolumen zukommt. Es zeige sich ferner keine Stütze für die Annahme, dass die spezifischen Volumes eines Elements in den Verbindungen durch irgend eine Aenderung seiner Wertigkeit geändert werde. Wohl zeige z. B. der Kohlenstoff in den aromatischen Verbindungen eine geringe Verschiedenheit von dem Werte in den aliphatischen Verbindungen, aber dabei sei die Wertigkeit des Kohlenstoffs in den verschiedenen Verbindungen nicht fraglich.

Es wurden bereits an anderer Stelle die Arbeiten *Schröders*, die in die Zeit der *Kopp*'schen Untersuchungen fallen, erwähnt.

¹⁾ Chem. Soc. Journ. 37, p. 141—225 u. 327—394.

Nach längerer Pause erschienen seine Arbeiten über die Volumkonstitution der flüssigen Verbindungen ¹⁾, woraus er seine Sterentheorie abgeleitet hat, von der er behauptet, dass sie keine Theorie, sondern Gesetz sei. Obgleich diese Theorie, trotz der vom Verfasser hervorgehobenen Unanfechtbarkeit, keinen Eingang gefunden hat, möge dieselbe hier kurz entwickelt werden, zumal es ja nicht meine Aufgabe ist, die Arbeiten der verschiedenen Forscher hier kritisch zu beleuchten, ich mich vielmehr damit begnüge, die bisher auf diesem Gebiete gefundenen Thatsachen, soweit sie die einzelnen Forscher aus ihren Resultaten ableiten, mit möglichster Vollständigkeit hier anzuführen. *Schröder* stellte auf Grund der bisherigen Beobachtungen folgende allgemeine Sätze auf: Das Molekularvolumen einer Säure ist stets etwas grösser, als das Volumen der dieser Säure isomeren Aether von gleicher Ordnung. Das Volum der normalen Verbindungen ist etwas grösser, als das der isomeren Isoverbindungen. Vergleicht man zwei isomere Aether derselben Ordnung z. B. Essigsäuremethyl- und Ameisensäureaethylester, so ist das Volumen desjenigen Aethers das grössere, in welcher der Säure das kleinere, dem Alkohol das grössere Molekulargewicht zukommt. Durch diese Beziehung ist erwiesen, was ja schon vielfach hervorgehoben wurde, dass isomeren Köpern nicht völlig gleiche Volume zukommen. Vergleicht man die spezifischen Volume beim Siedepunkt für solche analoge Körper, welche sich nur durch die Elemente einer sogenannten Triade unterscheiden, z. B. Sb, As, P; Cl, Br, J u. s. w., so nehmen die Volumdifferenzen zu, wenn man von dem Verbindungspaar mit dem Element vom niederen Atomgewicht zu demjenigen vom höheren Atomgewicht der Triade fortschreitet. So ist z. B. die Volumdifferenz von PBr_3 und PCl_3 kleiner als zwischen den entsprechenden Antimonderivaten, ebenso ist sie kleiner zwischen Chlorisoamyl und Chlorisobutyl, als zwischen denselben Bromprodukten und bei diesen wieder kleiner, als zwischen den Jodderivaten. Dieselben Gesetzmässigkeiten findet man wieder, sofern man analoge Paare eines Alkoholradikals mit Chlor, Brom und Jod vergleicht. Schreitet man von dem Paare mit niedererem Alkoholradikal zu dem Paare mit höherem Alkoholradikal fort, so nimmt die Volumdifferenz zu. So ist sie zwischen Jodisobutyl und Chlorisobutyl kleiner, als zwischen dem entsprechenden Jod, resp.

¹⁾ B. 13, p. 1560.

Chlorisoamylderivaten. Dieselben Verhältnisse findet man bei den Säuren der Fettreihe und den diesen Säuren entsprechenden Ester. Mit wachsendem Molekulargewicht der vergleichbaren Paare nimmt die Volumdifferenz zu. Das Umgekehrte ist bei den Aldehyden, bei den Alkoholen und bei den diesen Alkoholen entsprechenden Aethern der Fall. Es ist die Volumdifferenz zwischen Methyl- und Aethylalkohol grösser, als zwischen Aethyl- und Propylalkohol. Aus dem Gesagten folgt nun, dass die Volumdifferenz entsprechender Paare, welche sich um die gleiche Zusammensetzungsdifferenz unterscheiden, keine konstante Grösse ist. Auf die Volumverhältnisse der Verbindungen übergehend, nennt *Schröder* das Mass, durch welches sich die Atomvolumina aller Elemente in ganzen Zahlen ausdrücken lassen, eine Stere. Setzt man voraus, dass eine flüssige, chemische Verbindung etwas durchaus gleichförmiges sei, so dass allen ihren Bestandteilen, resp. Elementen dieselbe Ausdehnung durch die Wärme zukommt, so bleibt das Verhältnis der Volumina der die Verbindung zusammensetzenden Elemente, sowohl, wenn sich dieselbe beim Erwärmen ausdehnt, als auch, wenn sie sich durch Abkühlen zusammenzieht, unverändert. Das Volumen der einzelnen Komponenten und jedes Elements ist durch das nämliche Mass — die Stere — in ganzen Zahlen ausdrückbar. Die vorhin erwähnten Gesetzmässigkeiten liessen sich nun auch so ausdrücken: Die Stere wächst mit dem Molekulargewicht, nimmt jedoch bei den Aldehyden und Alkoholen mit dem Molekulargewicht ab. Das Volumen der die Verbindungen zusammensetzenden Elemente ist nicht nur ein Vielfaches einer ganzen Zahl von derselben Masseinheit, sondern die Stere ist bei der Vergleichung der Volumina bei den respektiven Siedepunkten in engen Grenzen eingeschlossen und zwar variiert sie für alle bis jetzt untersuchten Kohlenstoffverbindungen zwischen 6,7 und 7,5 Einheiten. Die Zahlen bedeuten Kubikzentimeter, sobald das Gewicht in Grammen ausgedrückt ist. Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff erfüllen im allgemeinen den Raum einer Stere, in bestimmten Gruppen jedoch sind sie in anderen Kondensationen enthalten, was mit der Struktur der Verbindung im engsten Zusammenhang steht. Der an zwei einwertige Elemente oder Gruppen gebundene Sauerstoff, der Hydroxylsauerstoff, nimmt den Raum einer Stere ein, der Carbonylsauerstoff dagegen den Raum von zwei Steren. Der Wasserstoff erfüllt in der Regel den Raum einer Stere, aber ein an ein Stickstoffatom mit zwei Wertigkeiten gebundenes Doppelatom Wasser-

stoff ist kondensiert. Beide Wasserstoffe zusammen nehmen den Raum von nur einer Stere ein. So z. B. erfüllt das Ammoniak NHH_2 den Raum von drei Steren. Ebenso ist es bei den Aminen. Der an einwertige Elemente gebundene Stickstoff erfüllt den Raum einer Stere, aber mit drei Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebunden, wie in den Cyanverbindungen, den Raum von zwei Steren. Ebenso erhält der mit zwei Wertigkeiten an Sauerstoff gebundene Stickstoff den Raum von zwei Steren. Der Kohlenstoff, an einwertige Elemente oder Gruppen, oder mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden, nimmt den Raum einer Stere ein, desgleichen der mit zwei Valenzen an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff. Ist der Kohlenstoff dagegen mit drei Affinitäten an Stickstoff gebunden, so erfüllt er den Raum von zwei Steren, ebenso erfüllt das Kohlenstoffatom einen grösseren Raum, sobald zwei Kohlenstoffatome mit mehreren Affinitäten miteinander verknüpft sind. Im Benzolkern z. B. nehmen die sechs Kohlenstoffatome den Raum von acht Steren ein, unter der Voraussetzung, dass alle Wasserstoffe des Benzols den Raum je einer Stere erfüllen. Die einwertigen Elemente Chlor, Brom, Jod kommen in der Regel mit Kondensationen vor, d. h. das Chlor erfüllt drei, das Brom vier und das Jod fünf Steren. Die gleiche Raumerfüllung haben Chlor und Jod auch im freien Zustande. Ist aber ein Doppelatom Chlor an ein Kohlenstoffatom mit zwei Valenzen gebunden, so findet eine Expansion statt, indem die beiden Chloratome dann den Raum von sieben Steren einnehmen. Der Schwefel nimmt in Verbindungen oder Gruppen den Raum von drei Steren ein, der mit zwei Wertigkeiten an Kohlenstoff gebundene Schwefel jedoch ist um eine Stere expandiert, wie dies auch beim Sauerstoff der Fall ist.

Schröder ¹⁾ betrachtet nun, wie die Volumverhältnisse sich gestalten, wenn der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt wird. Indem er die Dichtigkeit und das Molekularvolumen einer grossen Anzahl Formiate untersucht, kommt er zu dem Resultat, dass Calcium, Strontium, Blei, Mangan und Zink den Wasserstoff ohne Volumänderung der Säure ersetzen. Dasselbe ist bei den Acetaten der Fall. Die wasserfrei krystallisierenden Salze haben genau dasselbe Molekularvolumen, wie die Säure. Die Formiate erweisen sich als Multipla der Säure-Stere 5,40—5,45. Die wasser-

¹⁾ B. 14, p. 21, 1607 u. 2516.

freien Salze des Magnesiums, Zinks, Eisens, Cobalts, Nickels, Kupfers, Mangans und Kadmiums sind in der Regel isoster, d. h. sie haben dieselbe Stere. Die Stere der Acetate ist 5,47—5,55 und stimmt nahe überein mit dem Raummass der Sulfate. *Schröder* hält die Aufsuchung der Steren für sehr wichtig, da sie gestatten, nicht nur von gasförmigen, sondern auch von festen und flüssigen Körpern resp. deren Molekularvolumen uns richtige Anschauungen zu verschaffen. Aber auch die Abhängigkeit der Lagerung der Atome im Molekül der flüssigen Verbindung ist von der Volumkonstitution der Verbindungen abhängig, so zwar, dass, wenn die chemische Konstitution einer Verbindung bekannt ist, auch die Volumkonstitution derselben nach den eben geschilderten Gesetzen aufgestellt werden kann, auch wenn es nicht möglich wäre, dieselben im flüssigen Zustande zu beobachten.

Schröder untersucht nun einige Kohlenwasserstoffe, wie Diphenyl, Triphenylbenzol und Tetraphenylaethan und zeigt, dass diesen Verbindungen die Stere 5,04—5,11, im Mittel 5,07 zukommt und dass es im hohen Grade wahrscheinlich ist, dass diese Kohlenwasserstoffe im festen wie im flüssigen Zustande dieselbe Volumkonstitution haben.

Interessantere und zuverlässigere Aufschlüsse haben die nachfolgenden Arbeiten ergeben.

Vollmar ¹⁾ untersuchte, durch *Städel* veranlasst, die isomeren Halogenderivate des Aethans und fand, dass die spezifischen Volume derselben keineswegs gleich sind. Die spezifischen Volume der symmetrischen Substitutionsprodukte sind stets kleiner als die der unsymmetrischen Isomeren. Bezeichnet man das zuerst eingeführte Chloratom mit Cl₁, das zweite mit Cl₂ u. s. f., so ergibt sich für

$$V(\text{Cl}_1\text{-H}) = 14,20$$

$$V(\text{Cl}_2\text{-H}) = 16,37$$

$$V(\text{Cl}_3\text{-H}) = 19,16.$$

Auf Veranlassung Prof. *L. Meyers* unternahm es *Elsässer* ²⁾, zu untersuchen, ob die Isomerieverhältnisse der Alkohol- und Säureradikale einen Einfluss haben auf die Grösse des spezifischen Volums. *Elsässer* fand die spezifischen Volume ziemlich übereinstimmend, trotz der grossen Differenzen in den Siedepunkten und in

¹⁾ B. 15, p. 2559.

²⁾ Ann. 218, p. 302.

der Dichte. Die Frage, ob sich das spezifische Volumen ändere, wenn anstatt eines normalen Alkohols oder einer normalen Säure die Isoverbindungen eintreten, lässt sich durch seine Arbeit nicht genau entscheiden. Bei einigen Estern der Isobuttersäure z. B. sind die spezifischen Volume kleiner, als die entsprechenden der Normalbuttersäure, bei andern dagegen ist es wieder grösser. Von den kleineren sind aber zwei den Estern der normalen Säure nahezu gleich und die Unterschiede der beiden andern sind auch nicht sehr gross. Die spezifischen Volumina der Ester des Isobutylalkohols sind mit Ausnahme eines einzigen grösser, als die seiner Isomeren. Die spezifischen Volume der Amylalkoholester scheinen dagegen etwas kleiner zu sein.

Es folgen nun die Arbeiten *Lossens* und seiner zahlreichen Schüler.

Lossen ¹⁾ unterzieht die bis jetzt aufgestellten Regeln einer kritischen Betrachtung, indem er dieselben an dem von ihm, seinen Schülern und andern Forschern untersuchten Material prüft. Er wendet sich namentlich gegen die von *Schröder* aufgestellte Behauptung, dass die normalen Verbindungen ein etwas grösseres spezifisches Volum haben, als die Isoverbindungen, da in vielen Fällen gerade das Gegenteil der Fall ist. Desgleichen wendet er sich gegen den ebenfalls von *Schröder* aufgestellten Satz, dass mit wachsendem Molekulargewicht die Differenz der spezifischen Volume homologer Alkohole abnehme. Durch seine angestellten Untersuchungen gelangt er zu dem Resultat, dass die Molekularvolume der bisher untersuchten Fettsäuren nahezu mit den nach *Kopps* Regel berechneten Werten übereinstimmen. Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern beträgt bei den normalen Säuren 22 cc. Die spezifischen Volume der Fettalkohole weichen von den nach *Kopps* Regel berechneten mehr oder weniger ab. Das des Holzgeistes ist etwas grösser, als das berechnete, alle übrigen bleiben im allgemeinen um so mehr hinter dem berechneten zurück, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der normalen Reihe ist kleiner als 22. Das spezifische Volumen der normalen Alkohole ist meist etwas anders, als das der metameren Iso- und Pseudoalkohole. Die spezifischen Volume vieler aromatischen Verbindungen sind kleiner, als die berechneten und zwar dasjenige der Benzoësäure, des Benzols

¹⁾ Ann. 214, p. 81.

und deren Homologen um etwa drei bis vier Einheiten. Ebenso sind die Molekularvolumen der Aldehyde zumeist etwas kleiner, als die nach *Kopps* Regeln gefundenen, manche dagegen, wie z. B. Acetaldehyd, Cuminaldehyd, stimmen nahe mit den berechneten überein. Die Differenzen zwischen den spezifischen Volumen homologer Aldehyde sind ungefähr gleich den der entsprechenden homologen Alkohole. Die Wahrnehmung, dass die Differenzen zwischen den aufeinanderfolgenden Gliedern in verschiedenen homologen Reihen verschieden ist, lässt *Lossen* vermuten, dass völlig gleichartig gebundene Kohlenstoffatome in verschiedenen Verbindungen ein verschiedenes Volumen besitzen und dass selbst die spezifischen Volumen der einwertigen Elemente nicht immer konstant seien, wie dies ja bereits *L. Meyer*¹⁾ und *Thorpe*²⁾ hervorgehoben haben.

*Zander*³⁾ beschäftigte sich mit der Untersuchung der spezifischen Volumen einiger Allyl-, Propyl- und verwandter Verbindungen. Seine Versuche ergeben, dass die normalen Propylverbindungen in der Regel ein anderes und zwar, bald ein grösseres, bald ein kleineres spezifisches Volumen haben, als die metameren Isoverbindungen. So sind beispielsweise die Molekularvolumen des Propylalkohols, Propylchlorids, -bromids und -jodids kleiner, als die der entsprechenden Isoverbindungen. Dies findet auch, wie von andern Beobachtern gefunden wurde, bei vielen andern Verbindungen statt, so beim normalen Butylalkohol, n-Amylalkohol, der n-Buttersäure, dem normalen buttersauren Methyl und der entsprechenden Aethylverbindung. Stets haben hier die normalen Verbindungen ein kleineres Molekularvolumen, als die entsprechenden Isoverbindungen.

Auch *Thorpe* gelangte bei seinen Untersuchungen zu demselben Resultat. Die Differenz ist am grössten bei den Oktanen, in welchen zwei Propyl-, resp. Isopropylradikale angenommen werden können. Die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen des Trimethylenglycols und dem des Propylenglycols ist gleich der Differenz zwischen dem spezifischen Volumen des Trimethylenbromids und dem des Propylenbromids. Ebenso ist auch die Volumendifferenz des Propylalkohols und des Isopropylalkohols ungefähr so gross, als die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen des Propionaldehyds und demjenigen des Acetons. Bei der Vergleichung der spezifischen Volumen

¹⁾ »Moderne Theorien«, 4. Auflage, p. 288.

²⁾ Chem. Soc. Journ. 1880, p. 392.

³⁾ Ann. 214, p. 138.

der normalen Propyl- und Allylverbindungen ergab sich, dass das spezifische Volumen der Allylverbindungen erheblich grösser ist, als es sich ergibt, wenn man es aus dem spezifischen Volum der analog zusammengesetzten normalen Propylverbindungen berechnet. Die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung beträgt für jede im Molekül enthaltene Allylgruppe im Mittel 3,8 Einheiten. Ähnliches ergibt sich bei der Vergleichung der Allyl- mit den Isopropylverbindungen.

Weger ¹⁾ dehnte seine Untersuchungen auf ungesättigte und gesättigte Ester und verwandte Verbindungen aus. Er fand, dass die Differenz des spezifischen Volums für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 wechselnd sei, denn während sie bei den Phosphorsäureestern mit der von *Kopp* gefundenen Zahl 22 übereinstimmt, ist sie bei den Estern der Propionsäure, Acrylsäure u. a. Fettsäuren schon grösser als 23 und steigt bei den Oxalsäure-, Bernsteinsäure- und Dibrompropionsäureestern auf 25—26 Einheiten. Jedoch zeigt sich das Volum für CH_2 für die verschiedenen Ester einer und derselben Säure ziemlich konstant. Die Volumdifferenz zwischen zwei Estern, welche das nämliche Säureradikal und die Radikale verschiedener, der nämlichen homologen Reihe angehörenden Alkohole enthalten, ist um so grösser, je grösser der Kohlenstoffgehalt des Säureradikals ist, vorausgesetzt, dass nur Ester homologer Säuren miteinander verglichen werden. Auch findet *Weger* bestätigt, dass, sofern man gesättigte und ungesättigte Verbindungen miteinander vergleicht, die Differenz im spezifischen Volumen für zwei oder n. zwei Wasserstoffatome, zwischen 5 und 9 oder einem n fachen dieser Zahlen schwankt und nicht den nach *Kopp's* Regel zu erwartenden Wert liefert; es ist gleichgültig, ob die ungesättigte Gruppe sich im Alkohol- oder Säureradikal befindet. Desgleichen findet er bestätigt, dass ungesättigten Kohlenstoffatomen ein grösseres spezifisches Volumen zukommt, als gesättigten, dagegen findet er aber die spezifischen Volume der aromatischen Verbindungen nicht kleiner, sondern zumeist grösser, als die nach *Kopps* Regel berechneten Molekularvolume sind.

Um zu entscheiden, ob in homologen Reihen gleicher Zusammensetzungsdifferenz auch gleiche oder ungleiche Volumdifferenz entspricht, unternahm *Zander* ²⁾ die Untersuchung einer Anzahl nor-

¹⁾ Ann. 221, p. 61.

²⁾ Ann. 224, p. 56.

maler Fettsäuren und normaler Fettalkohole. Seine Ergebnisse fasst er wie folgt zusammen: Die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der Ameisensäure und demjenigen der Essigsäure = 22,8 ist unbedingt etwas grösser, als die durchschnittliche Differenz zwischen den auf die Essigsäure folgenden Glieder, bei denen die Differenz gleich ist und im Mittel 22,1 bis 22,2 beträgt. Auch bei dem spezifischen Volumen der normalen Fettalkohole zeigt sich, dass die Differenzen vom Butyl- oder Amylalkohol an gleich sind und zwar ebenfalls 22,1 betragen. Die Differenzen bei den andern sind erheblich kleiner.

Im Verein mit *Lossen*¹⁾ untersuchte er dann einige Kohlenwasserstoffe. Es ergab sich das Volum des Kohlenwasserstoffs, welcher einen Benzolkern enthält, stets kleiner, als das des metameren der Fettreihe und zwar war der Unterschied erheblich grösser, als bis jetzt bei metameren Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde. Die Hydrüre der aromatischen Reihe haben ein erheblich kleineres spezifisches Volumen, als die Olefine. Ebenso haben Verbindungen mit einem Benzolkern ein grösseres spezifisches Volumen als die betreffenden Hydrüre mit zwei Benzolkernen und zwar ist die Differenz beinahe ebenso gross, wie diejenige, zwischen den Olefinen und den metameren Hydrüren mit einem Benzolkern. Aus der grossen Differenz zwischen dem spezifischen Volumen der Olefine und dem der entsprechenden Hydrüre, schliessen die Verfasser, dass das spezifische Volum nicht allein von dem Grade der Sättigung der in der Molekel enthaltenen mehrwertigen Atomen, sondern überhaupt von der Verkettung derselben abhängt. Bei der Vergleichung der Wasserstoffreicheren mit den Wasserstoffärmeren Verbindungen bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt, fanden sie, dass gleicher Zusammensetzungsdifferenz gleiche, doppelter und dreifacher Zusammensetzungsdifferenz aber auch doppelte und dreifache Volumdifferenzen entsprechen.

*Gartenmeister*²⁾ untersucht, ob, wie es bereits auch bei andern Verbindungen *Zander* gethan, bei homologen normal-Fettsäureestern, der nämlichen Zusammensetzungsdifferenz auch gleiche oder ungleiche Volumdifferenz entspricht. Er fand die Differenzen zwischen dem Methyl bis zu dem Octylester um so kleiner, je grösser der Kohlenstoffgehalt der Säure wird. Die Differenzen nehmen in ziemlich

¹⁾ Ann. 225, p. 109.

²⁾ Ann. 223, p. 249.

regelmässiger Weise ab. Bei den spezifischen Volumen der metameren Ester beträgt diese Abweichung in der Regel nicht mehr als 1, 5 Einheiten.

Dobriner ¹⁾ machte die Aether der normalen Fettalkohole zum Gegenstande seiner Beobachtung. Das spezifische Volumen eines Aethers fällt nach ihm beinahe vollständig zusammen mit dem eines Esters, dessen Radikal den nämlichen Kohlenstoffgehalt hat, wie der Aether. Die beobachtete Abweichung beträgt im Maximum 1 Prozent des Gesamtwertes, ist jedoch zumeist kleiner. Ein Diaether lässt sich nur mit einem Ester vergleichen, ein gemischter dagegen mit zwei, je nachdem das Säureradikal des Esters mit dem Kohlenstoffgehalt des kohlenstoffärmeren oder kohlenstoffreicheren Alkyl des Aethers übereinstimmt, z. B. Methylpropylaether mit Ameisensaurem Propyl und propionsaurem Methyl. Bei Aethern und Estern gilt auch das von *Kopp* aufgestellte Gesetz, dass ein Atom Sauerstoff zwei Wasserstoffatome ohne wesentliche Aenderung der spezifischen Volume ersetzen kann. Unter metameren Aethern haben die Methylaether das kleinste, die Diaether das grösste spezifische Volumen. In homologen Reihen wachsen die Differenzen im allgemeinen mit dem Kohlenstoffgehalt, jedoch sind die Differenzen zwischen Methyl- und Aethylverbindungen etwas grösser, als zwischen Aethyl- und Propylverbindungen, wenn die Alkyle an Sauerstoff gebunden sind. Die spezifischen Volume der Aether sind grösser, als diejenigen der metameren Alkohole. Da die spezifischen Volume der Aether mit denen der Ester zusammenfallen, so sind auch hier die spezifischen Volume bei den kohlenstoffärmeren Gliedern kleiner, als diejenigen der normalen Fettsäuren vom gleichen Kohlenstoffgehalt.

Pinette ²⁾ findet bei der Untersuchung des Verhaltens der Phenole und Phenolaether, dass auch hier der konstanten Formeldifferenz CH_2 eine regelmässig wachsende Volumdifferenz entspricht, wie sich hier überhaupt fast dieselben Gesetzmässigkeiten wiederfinden, wie bei den Aethern. So wie die Alkohole ein kleineres spezifisches Volumen haben, als die metameren Aether, so haben auch die Phenole ein kleineres spezifisches Volumen als die metameren Phenolaether; wie unter den metameren Aethern die Methylaether das

¹⁾ Ann. 243, p. 1.

²⁾ Ann. 243, p. 32.

kleinste spezifische Volumen haben, so kommt auch den Methyläthern der Phenole ein relativ kleines spezifisches Volum zu. Daher sind auch die Differenzen zwischen den Methyl- und Äthylphenoläthern durchwegs etwas grösser, als zwischen den entsprechenden Äthyl- und Propyläthern. Die spezifischen Volume des Phenols und seiner Äther fand *Pinette* nahe übereinstimmend mit denjenigen des n-Butylalkohols und seiner Äther; ebenso fand er das spezifische Volumen des n-Butylalkohols ebenso gross (123,4) als dasjenige des Meta- und Parakresols. Für diese Verbindung gilt also die *Kopp'sche* Annahme, dass $V(C) = V(H_2)$ ist. Da nun früher gefunden wurde, dass das spezifische Volumen der Butyläther gleich demjenigen der Buttersäureäther mit gleichem Alkoholradikal ist, so haben auch die entsprechenden Phenoläther und Buttersäureester annähernd gleiche spezifische Volume. Ähnliches gilt für Meta- oder Parakresoläther und Valeriansäureester. Die spezifischen Volume des Meta- und Parakresols und ihrer Äther sind nahezu gleich den entsprechenden Orthokresolverbindungen. Nur das Orthokresol hat ein etwa um 1 Prozent kleineres spezifisches Volumen. Auch das spezifische Volum der Thymoläther sei relativ klein, denn Thymolpropyl und Thymolbutyläther haben erheblich kleinere spezifische Volume als die metameren Heptyl- respektive Octyläther des Phenols. Ebenso hat das Ortho-Xylol ein kleineres spezifisches Volum, als die beiden andern.

Auf Grund der eben beschriebenen Arbeiten stellt nun *Lossen* ¹⁾ Betrachtungen an, inwiefern die *Kopp'schen* Regeln noch Gültigkeit haben. Dass für Stoffe, die demselben Typus angehören, für die Volumdifferenz von CH_2 der Wert 22 gilt, treffe nicht immer zu, ja derselbe stelle auch gar keinen Mittelwert dar. Ebenso hält er den Satz, dass $V(C) = V(H_2)$ sei, nur in speziellen Fällen gültig, so, wenn man die Paraffine mit dem Benzol und seinen Homologen, nicht aber, wenn man die Paraffine mit andern Kohlenwasserstoffen aus andern Gruppen vergleicht. So wurde gefunden für

$$\text{Oktan } V(C_8H_{18}) = 186,3$$

$$\text{Cymol } V(C_{10}H_{18}) = 184,3,$$

dagegen für das

$$\text{Hexahydronaphtalin } V(C_{10}H_{14}) = 171,2$$

$$\text{Naphtalin } V(C_{10}H_8) = 147,2$$

¹⁾ Ann. 223, p. 316.

Heptylen $V(C_7H_{14})$	= 155
Hexahydrotoluol $V(C_7H_{14})$	= 141,8

Die Verschiedenheit der spezifischen Volume der Hydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe von denjenigen der gleich zusammengesetzten Olefine sei ein Beweis gegen die Allgemeingültigkeit der *Kopp'schen* Regel, denn trifft sie für Olefine zu, so kann sie für Hydrüre nicht zutreffen und umgekehrt. Aehnliches gilt von andern Kohlenwasserstoffen. So wurde z. B. gefunden für das

Carven $V(C_{10}H_{16})$	= 190,4
Terpentinöl $V(C_{10}H_{16})$	= 182,9

Kopp nahm zu einer Zeit, wo die Konstitution der Kohlenwasserstoffe noch sehr wenig erforscht war und man sie alle nach dem Typus Wasserstoff zusammengesetzt dachte, an, dass nur bei Verbindungen von ähnlichem Typus $n \cdot C$ und $2 \cdot nH$ sich ohne Volumänderung vertreten können. Dieses Gesetz hat sich neueren Untersuchungen zufolge nicht bestätigt, da die Molekularvolumina der Paraffine ja von denen der Benzolkohlenwasserstoffe und denen der Hydrüre des Naphtalins so sehr verschieden sind, dass man nicht behaupten kann, die Paraffine stünden den ersteren näher, als den letzteren. Vielmehr stehen die Hydrüre der Benzolkohlenwasserstoffe C_nH_{2n} den Paraffinen näher, als die Benzolkohlenwasserstoffe selbst. Bei verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die mit gleichem Recht vergleichbar sind, trifft der Fall, dass $n \cdot C$ und $2 \cdot nH$ sich ohne Volumänderung ersetzen können, zu, bei andern nicht. Der Satz, dass gleicher Aenderung der Zusammensetzung gleiche Volumänderung entspricht, trifft, obgleich nicht allgemein gültig, doch in sehr vielen Fällen zu. Was nun die *Kopp'sche* Annahme für das Atomvolumen des Sauerstoffs betrifft, so wendet *Lossen* dagegen ein, dass die Berechnung desselben ganz darauf basiert, dass das Atomvolumen des Wasserstoffs 5,5 sei. Sucht man, ohne jede Hypothese über das Atomvolumen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu machen, das des Sauerstoffs abzuleiten, so ergibt sich, wenn auch eine Anzahl von Verbindungen leidlich übereinstimmende Zahlen für das Atomvolumen des Sauerstoffs liefert, dass der Formeldifferenz von einem Sauerstoffatom, selbst wenn man analog zusammengesetzte Verbindungen vergleicht, sehr verschiedene Volumdifferenzen entsprechen können.

Z. B.	Hexylalkohol $V(C_6H_{14}O)$	= 146,0	Differenz = 6,0
	Hexan $V(C_6H_{14})$	= 140,0	

Phenol $V(C_6H_6O)$	= 101,7	Differenz = 5,8
Benzol $V(C_6H_6)$	= 95,9	
Resorcin $V(C_6H_6O_2)$	= 103,0	Differenz = 1,3
Phenol $V(C_6H_6O)$	= 101,7	
Salicylsaures Methyl $V(C_8H_8O_3)$	= 156,7	Differenz = 4,8
Benzoësaures Methyl $V(C_8H_8O_2)$	= 151,9	
Essigsäure $V(C_2H_4O_2)$	= 63,8	Differenz = 7,4
Acetaldehyd $V(C_2H_4O)$	= 56,4	
Benzoësäure $V(C_7H_6O_2)$	= 126,6	Differenz = 8,7
Benzaldehyd $V(C_7H_6O)$	= 117,9	

Diese Werte ergeben sich für das sogenannte extraradikale Sauerstoffatom, wofür *Kopp* den Wert 7,8 gefunden hat. Was nun den intraradikalen Sauerstoff anbelangt, so sind die Vergrößerungen im Volumen, die eintreten, wenn zwei Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom ersetzt werden, weit grösser, als 1,2, welcher Wert sich ergeben müsste, da *Kopp* für denselben den Wert 12,2 angibt. Die Differenzen zwischen den spezifischen Volumen der Alkohole vom Propyl bis zum Octyl und derjenigen der zugehörigen Säuren betragen 4,4 bis 7,3, meist 6,5. Auch das Atomvolumen des Chlors ist nicht konstant gefunden worden, selbst wenn man einander sehr nahestehende Verbindungen untersucht und für das Atomvolumen von Kohlenstoff und Wasserstoff die *Kopp'schen* Zahlen einsetzt.

So fand *Vollmar* bei der Untersuchung der Chlorsubstitutionsprodukte des Aethans zwischen dem höchsten und dem niedersten Wert des spezifischen Volums des Chlors eine Differenz von 2,6 Einheiten. Aber nicht nur wegen der hypothetischen Annahme des Atomvolums des Kohlenstoffs und Wasserstoffs ist das des Chlors unsicher, sondern weil auch die ungewisse Annahme gemacht ist, dass in Verbindungen, die mehrere Chloratome enthält, jedem einzelnen Chloratom ein gleiches Atomvolumen zukommt. Ersetzt man im Aethylidenchlorid die Wasserstoffatome der Methylgruppe nach und nach durch Chlor, so ergeben sich folgende Volumänderungen:

Substanz	Molekularvolumen	Differenz
$CHCl_2 \cdot CH_3$	88,18	14,58
$CHCl_2 \cdot CH_2Cl$	102,76	
$CH \cdot Cl_2 \cdot CHCl_2$	119,23	18,92
$CH \cdot Cl_2 \cdot CHCl_3$	138,75	

Wie man sieht, entsprechen bei diesen und auch bei ähnlichen Verbindungen gleicher Zusammensetzungsdifferenz ungleiche Volumdif-

ferenzen. Die den andern Elementen beigelegten Atomvolumen sind in allen Fällen abhängig von der Feststellung der Werte der Atomvolumen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor und daher scheint es *Lossen* am geratensten, nach unserem heutigen Wissen, die Frage nach dem Atomvolumen überhaupt fallen zu lassen, umsomehr, als man die gesetzmässigen Beziehungen, die zwischen der Raumerfüllung und der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen bestehen, auch darlegen kann, ohne die Molekularvolumina als Summe der Atomvolumen zu betrachten.

Den eben erwähnten Arbeiten reiht sich eine umfangreiche Untersuchung von *Schiff*¹⁾ an, die ebenfalls viele interessante Details enthält und zu allgemeinen Schlüssen führt, die für die Theorie der Molekularvolumen von grosser Wichtigkeit sind. *Schiff* führt an, dass sich beim Vergleiche der aliphatischen Kohlenwasserstoffe ergeben habe, dass der normale Kohlenwasserstoff bei höherem Siedepunkte eine geringere Dichte und ein grösseres Volumen zeigt, der sekundäre dagegen ein durchaus kleineres Volumen. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen sei das Umgekehrte der Fall. Hier zeige der normale Kohlenwasserstoff bei niedererem Siedepunkt eine grössere Dichte und ein kleines Volumen und der sekundäre, welcher mehrere Seitenketten enthält, zeigt bei höherem Siedepunkt eine geringere Dichte und ein grösseres Volumen. Aus diesem verschiedenen Verhalten der Verbindungen der beiden Reihen schliesst *Schiff*, dass in bezug auf das Molekularvolumen ein normaler Kohlenwasserstoff der Fettreihe vergleichbar sein muss mit einem sekundären der aromatischen Reihe und umgekehrt. Bei diesem Vorgange finde man häufig die von *Kopp* aufgestellten Gesetzmässigkeiten bestätigt, z. B., dass $V(C_2) = V(H_4)$. Vergleicht man aber nur normale oder sekundäre Verbindungen der beiden Reihen mit einander, so schwindet diese Gleichheit der Volume vollständig. Jedoch finden sich auch hier bei vergleichbaren Kohlenwasserstoffen Differenzen, so, dass dies Gesetz kein allgemein gültiges genannt werden kann. Wäre dies der Fall, so müsste bei homologen Verbindungen einer Zunahme von CH_2 immer eine konstante Vermehrung des Volums entsprechen, was keineswegs zutrifft. *Schiff* fand diese Zunahme schwankend, von 19,09 bis 23,7, also um circa 4,5 Einheiten. Daraus zieht *Schiff* den Schluss, dass der Betrag, den ein Kohlen-

¹⁾ Ann. 220, p. 71.

stoffatom zum Gesamtvolumen des Moleküls liefert, nicht konstant ist, sondern dass es variere, je nach der Natur und Verkettungsweise des Moleküls. Im allgemeinen könne man sagen, dass bei isomeren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Substanzen diejenige mit dem höchsten Siedepunkt die geringste Dichte und das grösste Molekularvolumen haben werde und umgekehrt. Die Molekularvolumen der isomeren und analog konstituierten Ester seien um so grösser, je kleiner die Anzahl der Kohlenstoffatome im Säureradikal und je grösser sie im Alkoholradikal ist. Um den Einfluss der sogenannten doppelten Bindung zu ermitteln, vergleicht *Schiff* Verbindungen von der Form C_nH_a , C_nH_b und C_nH_c , von welchen zwei der gesättigten und eine der ungesättigten Reihe angehört, z. B.

Diisobutyl C_8H_{18}

Hexan C_6H_{14}

Caprylen C_8H_{16} und

Diallyl C_6H_{10} und

Aethylbenzol C_8H_{10}

Benzol C_6H_6 .

Sind die Molekularvolumen der drei Substanzen A, B und C und ist $a > b > c$ und ebenso $A > B > C$ und bezeichnet C_nH_b die der ungesättigten Reihe angehörende Verbindung mit einer oder mehreren sogenannten Doppelbindungen, so lässt sich die Vermehrung des Molekularvolumens, die bei derselben immer statt hat, allgemein darstellen. Der normale Wert, den das Molekularvolumen der Verbindung C_nH_b haben müsste, wäre:

$$V(C_nH_b) = C + \frac{b-c}{a-c} (A - C)$$

Nennt man x die durch die Doppelbindung hervorgerufene Vergrösserung, so wird

$$x = B - C - \left[\frac{b-c}{a-c} (A - C) \right].$$

Dabei ist nur vorausgesetzt, dass das spezifische Volumen eine gewisse Konstanz, gleichgültig aber welchen Wert, habe. Diese Art der Untersuchung scheitert jedoch an der Schwierigkeit, drei solche Substanzen passend und in genügender Anzahl zu finden. Deshalb schlägt *Schiff* zur Erforschung des Einflusses der Doppelbindung auf das Molekularvolumen einen andern Weg ein. Er vergleicht zwei Substanzen miteinander, welche die gleiche Anzahl Kohlenstoffe besitzen, von denen die eine gesättigt und zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als die andere, die ungesättigt ist. Aus der Volumendifferenz der beiden Substanzen kann man, sobald das Atomvolumen

des Wasserstoffs gegeben ist, den Einfluss erkennen, der von der doppelten Bindung herrührt. *Schiff* berechnet nun das Atomvolumen des Wasserstoffs aus der Vergleichung einer Anzahl gesättigter Substanzen und findet für dasselbe im Mittel den Werth 5,6, also sehr nahe übereinstimmend mit *Kopps* Zahl. Ist nun C_nH_a eine gesättigte Substanz, A ihr gefundenes Molekularvolumen, C_nH_{a-2} eine ungesättigte Substanz, B ihr gefundenes Molekularvolumen, 5,6 das Atomvolumen des Wasserstoffs und x die von der doppelten Bindung herrührende Volumvergrößerung, so hat man

$$A - 2 \cdot 5,6 = B - x,$$

und daraus

$$x = B + 2 \cdot 5,6 - A.$$

Aus seinen Versuchen fand *Schiff*, dass jeder doppelten Bindung eine Vermehrung des Molekularvolumens um circa vier Einheiten entspricht, dass zwei doppelte Bindungen das Molekularvolumen um 8 Einheiten vergrößern. *Schiff* wandte nun diese Thatsachen dazu an, um die Konstitution des Benzols zu ermitteln. Kommen im Benzol wirklich drei doppelte Bindungen vor, wie es *Kekulé's* Formel ausdrückt, so muss sich das Molekularvolumen um circa 12 Einheiten grösser ergeben, als es die Rechnung ohne Berücksichtigung der Doppelbildung ergeben würde. Da dies aber in keinem Falle beobachtet wurde, so schliesst *Schiff*, dass im Benzol keine doppelten Bindungen vorkommen, dass es überhaupt in bezug auf das Molekularvolumen zwischen den aromatischen und aliphatischen Verbindungen keinen Unterschied gibt.

Es sei mir gestattet, hier darauf hinzuweisen, dass *Thomsen*¹⁾ aus der Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen mit einfachen und doppelten Bindungen zu demselben Schluss gelangt ist.

Dagegen kam *Brühl*²⁾ durch seine Untersuchungen über die Molekularrefraktion gerade zu dem entgegengesetzten Resultat. Nach ihm finden sowohl die chemischen als auch die physikalischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen in der *Kekulé'schen* Formel ihren Ausdruck.

In neuerer Zeit hat *Baeyer*³⁾ auf Grund chemischer Untersuchungen eine grössere Arbeit über die Konstitution des Benzols

¹⁾ B. 13 p. 1321 u. 1388.

²⁾ Ann. 211, p. 134.

³⁾ Ann. 245 p. 211.

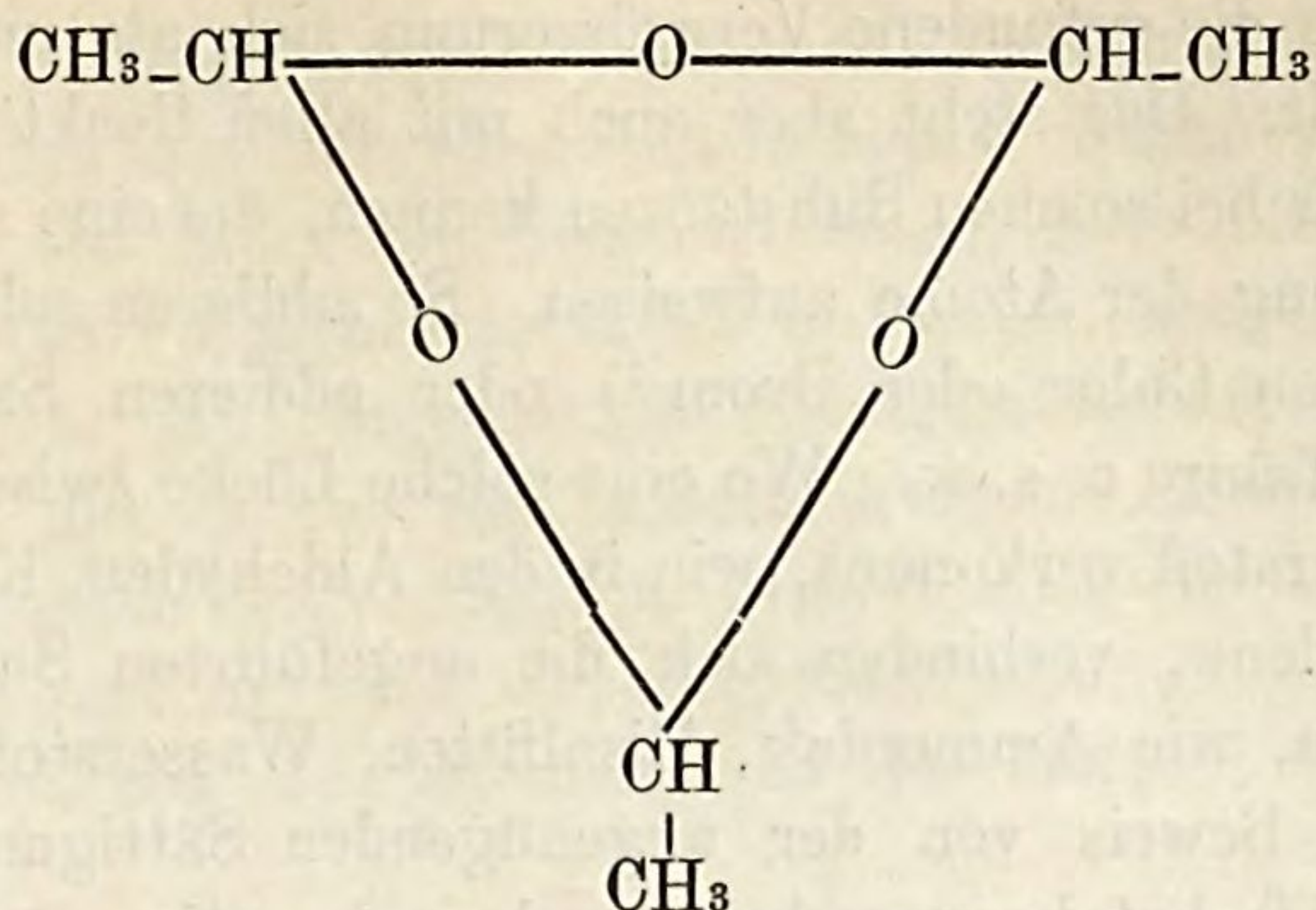
veröffentlicht. Er nimmt an, dass im Benzol der Kohlenstoff dreiwertig ist und dass die sechs freien Valenzen im Innern des Ringes symmetrisch verteilt sind und sich dort gegenseitig paralysieren, so, dass sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen. Dieser Gleichgewichtszustand kann dann, je nach der Natur des störenden Einflusses, so geändert werden, dass die freien Valenzen sich verschiedenen sättigen, und so bald das eine, bald das andere der für das Benzol angenommenen Gebilde zu Tage tritt.

Kehren wir nun zu den weiteren Ergebnissen der *Schiff*'schen Arbeit zurück.

Um das Atomvolumen des Sauerstoffs zu ermitteln, hat *Schiff* je nach der Art der Bindung desselben, verschiedene Substanzen miteinander verglichen. Um das Atomvolumen des hydroxylichen Sauerstoffs zu finden, vergleicht *Schiff* die Molekularvolumen der Alkohole, Phenole oder Ester mit Kohlenwasserstoffen, oder das Molekularvolumen der Aldehyde und der entsprechenden Säuren miteinander. Auch aus dem Molekularvolumen des Wassers durch Subtraktion von $V(H_2)$ kann man einen Ausdruck für dasselbe erhalten. Da diese Werte aber grosse Schwankungen zeigen, so hält es *Schiff* nicht für möglich, für den mit seinen beiden Valenzen an zwei andere Atome gebundenen Sauerstoff einen bestimmten Wert zu finden. Aus dem Vergleich der Aldehyde mit den entsprechenden Alkoholen findet *Schiff* den Wert des Carbonyl-Sauerstoffs, oder, wie er ihn nennt, aldehydischen Sauerstoffs, für den er stets einen grösseren Wert findet, wie für den ersteren, den er als alkoholischen bezeichnet, was ja auch *Kopp* schon gefunden hat. Aber auch dieser Wert ist solchen Schwankungen unterworfen, dass sich kein Mittelwert für denselben feststellen lässt. Mit den so gewonnenen That- sachen beweist auch *Schiff*, wie es *Brühl*¹⁾ auch mittels der Molekularrefraktion gefunden hat, dass die von *Kekulé* und *Zincke*²⁾ hypothetisch angenommene Konstitution des Paraldehyds vollkommen mit dem Molekularvolumen dieser Verbindung im Einklange steht, indem in drei Aldehydmolekülen die doppelte Bindung des Sauerstoffs aufgehoben und die freien Valenzen zur gegenseitigen Verkettung benützt sind, wie es das folgende Schema ausdrückt:

¹⁾ Ann. 203, p. 44.

²⁾ B. 3, p. 468.

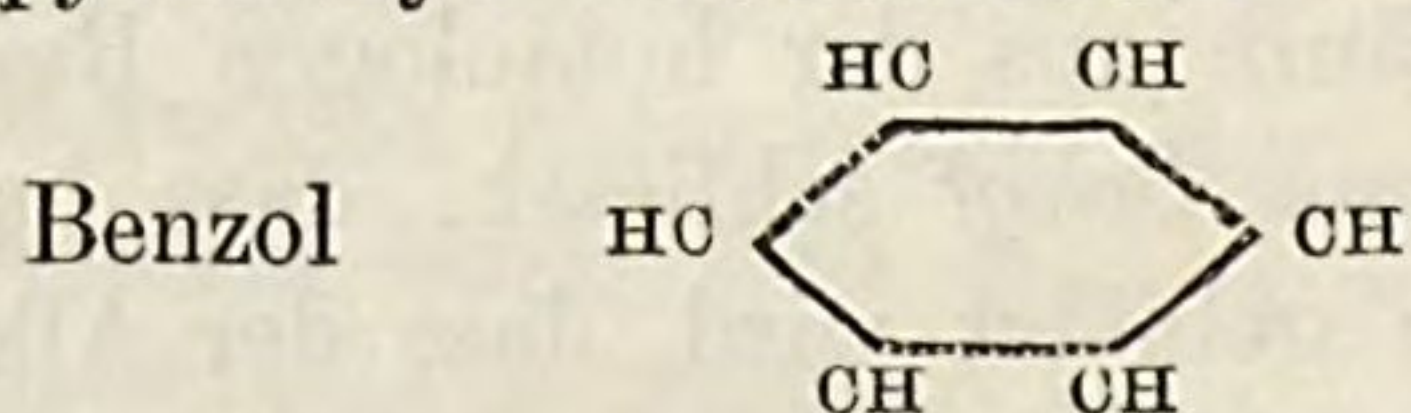


Schiff benützt die Ergebnisse seiner Arbeit über das Molekularvolumen auch noch zu weiteren theoretischen Betrachtungen. Vergleicht man nämlich die Molekularvolumina einer Säure, eines Alkohols und des betreffenden Esters mit einander, so müsste, falls die Estrifizierung regelmässig nach den Regeln der Molekularvolumen vor sich gehen würde, die Differenz zwischen dem Molekularvolumen des Esters und der Summe der Volume aus Säure und Alkohol gleich sein dem Molekularvolumen des dabei sich bildenden Wassers. Dies ist aber nicht der Fall. Je höher man in den homologen Reihen aufsteigt, desto mehr vermindert sich die Differenz zwischen dem Ester und der Summe der Säure und dem Alkohol d. h. das Volumen, welches dem Molekül Wasser entspricht, ist um so kleiner, je grösser das Molekulargewicht des Alkohols ist. Diese Verkleinerung des Volums bei der Estrifizierung eines gegebenen Alkohols mit irgend einer Säure aus der homologen Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ist beinahe konstant, woraus *Schiff* schliesst, dass bei der Estrifizierung das Wasser dadurch gebildet wird, dass der Alkohol die Hydroxylgruppe verliert und nicht die Säure. Aus der Thatsache, dass gewisse physikalische Konstanten, wie z. B. das Molekularvolumen, die Verbrennungswärme, die Molekularrefraktion, durch Körper mit sogenannter Doppelbindung eine Vergrösserung erfahren, schliesst *Schiff*, dass die doppelte Bindung gar nicht existiere, dass sie vielmehr eine geringere Anziehungskraft zwischen den Atomen ausdrückt. *Schiff* nennt deshalb diese schwächeren Bindungen »Lücken«. Denn es wäre schwer einzusehen, wie zwei Atome, die sich stärker anziehen, als dies durch die einfache Bindung der Fall ist, dessen ungeachtet einen grösseren Raum einnehmen sollten, während bei der Annahme der Lücken d. h. einer grösseren Entfernung der sich bin-

denden Atome die gefundene Vergrößerung sich als unumgängliche Folge darstellt. Das steht aber auch mit allen Reaktionen in Einklang, die wir bei solchen Substanzen kennen, die eine solche schwächere Anziehung der Atome aufweisen. So addieren solche »lückenhafte« Gruppen Chlor oder Brom ¹⁾ oder addieren Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure u. s. w. Wo eine solche Lücke zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff vorkommt, wie in den Aldehyden, Ketonen, Oxyden der Alkylene, verbinden sich die angeführten Substanzen mit vielen anderen, wie Ammoniak, Bisulfitten, Wasserstoff, Sauerstoff u. s. w., ein Beweis von der ungenügenden Sättigung derselben. Schon *Kekulé* ²⁾ hat hervorgehoben, dass derartige Substanzen mit einer Kette von Kohlenstoffatomen, die durch eine solche Lücke unterbrochen wird, bei der Oxydation gerade an dem Punkt zerfallen, wo man bisher eine doppelte Bindung annahm, was auch beweist, dass dieser Punkt äusseren Einflüssen nur geringen Widerstand zu bieten vermag. Zu denselben Ergebnissen über das Wesen der doppelten Bindung gelangte *Brühl* ³⁾ bei der Untersuchung der Molekularrefraktion verschiedener Substanzen. Er schlägt vor, um diesen Verhältnissen auch in der Formel Rechnung zu tragen und durch die bisherige Bezeichnungsweise mittels zweier Bindestriche keine falschen Vorstellungen zu erwecken, die gelockerte Bindung der ungesättigten Atome durch beliebig grosse Entfernungen von einander zu bezeichnen. So wäre z. B. nach ihm zu schreiben:

Allylalkohol $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OH}$

Propylaldehyd $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \cdots \text{O}$



Die Beständigkeit, die das Benzol und seine Derivate trotz der drei gelockerten Bindungen zeigen, erklärt *Brühl* aus der in sich geschlossenen Kette der Atome, welche einer äusseren Einwirkung keinen besonders ausgesetzten Angriffspunkt bietet, wie dies bei den Fettkörpern der Fall ist. Auf Grund der nun gewonnenen Anschau-

¹⁾ *L. Meyer* machte darauf aufmerksam, dass sowohl Acetylen als auch Kohlenoxyd merkwürdigerweise im Dunklen kein Chlor addiere, während dies Aethylen thut. *Baeyer* schliesst daraus, dass in diesen beiden Verbindungen eine gleiche Atomverkettung anzunehmen sei.

²⁾ B. 6, p. 387.

³⁾ Ann. 211, p. 162.

ungen findet es *Schiff* ratsam, den Begriff Atomvolumen aufzugeben und statt dessen den der »Molekularsphäre« einzuführen, denn der Betrag, den ein Atom zum Gesamtvolumen eines Moleküls liefert, kann nicht vom Volumen des Atoms abhängen, sondern beruht auf dem Volum der ihm zugehörigen Thätigkeitssphäre oder auf der Entfernung, die es von den andern Atomen im Molekül trennt. Ändert sich diese Entfernung, so variiert auch das Gesamtvolumen des Moleküls und sie wird um so grösser sein, je weiter die Disgregation zwischen den Atomen, die das Molekül bilden, vorgeschritten ist.

In bezug auf das Molekularvolumen gesättigter und ungesättigter Verbindungen kommt *Horstmann* ¹⁾ zu dem Schluss, dass das Molekularvolumen der ungesättigten Verbindungen mit ringförmiger Atomkette ein beträchtlich kleineres ist, als es Substanzen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome zeigen.

Auf Anregung Prof. *L. Meyer's* untersuchte *Neubeck* ²⁾ eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe nebst ihren Nitro- und Amido-derivaten, um durch Vergleichung derselben zu ermitteln, ob einem bestimmten Unterschied in der Zusammensetzung ein bestimmter, sich gleich bleibender Unterschied im Molekularvolumen entspricht. Diese Frage ist nach den Resultaten seiner Arbeit im allgemeinen zu verneinen. Doch fand er die merkwürdige Thatsache, dass von den drei Isomeren der untersuchten Verbindungen der para-Verbindung stets das grösste, der ortho-Verbindung das kleinste Molekularvolumen zukommt. Das Molekularvolumen der meta-Verbindung liegt zwischen beiden, aber näher der para-, als der ortho-Verbindung, so dass die Differenz zwischen der meta- und ortho-Verbindung stets grösser ist, als zwischen der para- und meta-Verbindung. *Neubeck* schliesst seine Arbeit, indem er diese Thatsache verzeichnet, mit folgenden Worten: »Es bleibt abzuwarten, ob sich ähnliche Resultate bei isomeren Verbindungen der aromatischen Reihen wiederfinden; ich begnüge mich damit, auf die angeführten Thatsachen aufmerksam gemacht zu haben.«

Herr Professor Dr. *L. Meyer* veranlasste nun auch mich, einige Hologenderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe auf diese Verhältnisse zu prüfen. Ich will hier schon vorgreifen und anführen,

¹⁾ B. 20, p. 766.

²⁾ Zeitschr. f. ph. Chem. 1, p. 649.

dass auch bei den von mir untersuchten Substanzen sich ganz dasselbe Resultat ergab, wie bei *Neubeck*, auf dessen Arbeit zurückzukommen ich noch öfter Gelegenheit haben werde.

*Lachowicz*¹⁾, der einige Konstanten des Benzols bestimmte, macht darauf aufmerksam, dass das Benzol viel Luft aufgelöst enthalte, von dem es durch Erhitzen schwer zu befreien sei. Dies bedinge einen Fehler in der Bestimmung der Dichte, der sich bereits in der dritten Dezimale kundgibt und zwei Einheiten derselben beträgt. Um es luftfrei zu machen, empfiehlt er, das Benzol stark abzukühlen und dann über Natrium zu trocknen.

Nachdem wir versucht haben, eine übersichtliche Darstellung der aus den zahlreichen Arbeiten hervorgegangenen Thatsachen zu geben, wollen wir uns nun der Erörterung der Frage zuwenden, unter welchen Bedingungen eigentlich die spezifischen Volume der verschiedenen Verbindungen miteinander vergleichbar seien.

*Kopp*²⁾ hat bereits darauf hingewiesen, dass für viele Körperklassen bei Vergleichung der spezifischen Volume bei absolut gleichen Temperaturen jede Regelmässigkeit verschwindet und sich so keine Gesetzmässigkeiten ableiten lassen. Nach ihm sind die spezifischen Volume der verschiedenen Verbindungen nur dann vergleichbar, wenn der Einfluss, den die Wärme auf dieselben ausübt, vollkommen gleich ist. Dies aber ist nur dann der Fall, wenn die Tension der Dämpfe der verschiedenen Flüssigkeiten einander gleich ist, also bei den respektiven Siedepunkten, oder auch bei Punkten, die von den Siedepunkten gleich weit abstehen. So wurden die bereits erwähnten Regelmässigkeiten gefunden und auch nach *Kopp* haben die meisten Beobachter diesen Vergleichspunkt gewählt, wobei wohl auch berücksichtigt worden sein mag, dass die Ausführungen bei andern Vergleichstemperaturen mit grossen, oft vielleicht sogar unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Gerade, weil bei den festen Substanzen ein bestimmter Vergleichspunkt schwer zu erreichen ist, fällt es schwer, allgemeine Gesetzmässigkeiten aufzufinden. Vielfach wurde nun auch der Schmelzpunkt als Vergleichstemperatur vorgeschlagen.

¹⁾ B. 21, p. 2206.

²⁾ Ann. 92, p. 1.

Namentlich hat *Tschermak*¹⁾ zu beweisen versucht, dass nicht die Temperatur, bei der die Spannkraft der Dämpfe gleich ist, als Vergleichstemperatur anzunehmen sei, sondern diejenige, wo die Temperatur für den flüssigen Zustand ein Minimum ist, d. i. die Schmelz- oder Erstarrungstemperatur.

Auch *Jungfleisch*²⁾ hat seine Untersuchungen sowohl bei der Siede- als auch bei der Schmelztemperatur ausgeführt und konnte aus beiden Untersuchungen dieselben Schlüsse ziehen.

*Krafft*³⁾ hat dagegen bei seinen Untersuchungen der höheren Normalparaffine dem Erstarrungspunkt als Vergleichspunkt den Vorzug gegeben. Er bestimmte das Molekularvolumen der Kohlenwasserstoffe von C_{11} bis C_{35} und fand, dass gleiche Volume geschmolzener Normalparaffine gleiches Gewicht haben. Obwohl das Molekulargewicht von 156 bis 492 steigt, bleibt das absolute Gewicht der soeben geschmolzenen Körper fast dasselbe und schwankt für ein Liter zwischen 775 und 781 gr, also etwa nur um 1 Prozent des Gesamtbetrages. Diesen Satz verallgemeinert er auf Grund seiner Arbeiten dahin, dass er sagt, dass gleiche Volume von prozentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten gleiches Gewicht haben. So fand er für $V(CH_2)$ beim Schmelzpunkt für die höheren

Normalparaffine $V(CH_2)$	= 17,83
n-Ketone	= 17,79
n-gemischten Ketone	= 17,92
n-Fettsäuren	= 17,90

Auch für die höheren Olefine und Acetylene gilt dieses Gesetz, wie *Krafft*⁴⁾ später gezeigt hat.

Krafft drückt diesen Satz so aus: »Das Molekularvolumen von thermisch und prozentisch vergleichbaren Flüssigkeiten ist dem Molekulargewicht proportional resp. wächst mit demselben.« Dies finde um so genauer statt, je näher die Zusammensetzung der fraglichen Substanz der durch die Formel $n(CH_2)$ oder $n(C_2H_4)$ komme. Je grösser n ist, um so mehr werden nämlich die Störungen gewisser Gruppen, wie $COOH$, OH , $C=C$, in den Hintergrund treten und desto besser wird sich das Gesetz zeigen. Diesen Anforderungen kommt z. B. das Oktodecylen $C_{18}H_{36} = 9(C_2H_4)$ sehr nahe. Multi-

¹⁾ Sitzber. der k. Akad. der Wiss. zu Wien, Bd. 35 u. 36.

²⁾ Compt. rend. LXIV, 911.

³⁾ B. 15, p. 1687.

⁴⁾ B. 17, p. 1371.

pliziert man nun die durch eine Molekulargewichtszunahme von C_2H_4 bedingte Molekularvolumszunahme, die 35,7 Einheiten beträgt, mit 9, so findet man das Molekularvolumen von $C_{18}H_{36}$ angenähert zu 321,3, während der Versuch 318,8 ergab. Daraus folgert nun *Krafft*, dass der Erstarrungspunkt für ausgedehnte Reihen von Flüssigkeiten ein scharf gekennzeichneter Punkt physikalischer Vergleichbarkeit sei.

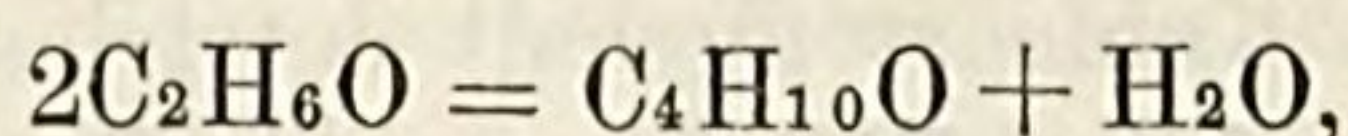
*Schiff*¹⁾ dagegen, der auch Untersuchungen über das Molekularvolumen beim Schmelzpunkt angestellt hat, konnte keine Gesetzmässigkeiten auffinden und findet daher den Schmelzpunkt als Vergleichstemperatur nicht geeignet.

Sehr eingehend hat sich *Horstmann*²⁾ mit dieser Frage beschäftigt. Er findet es auffallend, dass die Atomvolumen, bei gleicher Art der Bindung, in allen ihren Verbindungen als gleich gross angenommen werden sollen, weil danach gleiche Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff gleiche Volume hätten, bei Temperaturen, die um 300° und mehr auseinanderliegen, falls die Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten um so viel verschieden sind, wie dies beispielsweise beim Butan C_4H_{10} , Siedepunkt = $+1^\circ$, und Oktadekan $C_{18}H_{38}$, Siedepunkt = 317° , der Fall ist. Die meisten Forscher, bemerkt *Horstmann*, haben den Siedepunkt als Vergleichstemperatur gewählt, jedoch mit der Anhäufung des Materials häuften sich auch die Ausnahmen der von *Kopp* zuerst aufgestellten Gesetze und deshalb sei es nötig, zu prüfen, ob nicht auch andere Temperaturen mit gleichem Recht und vielleicht besseren Erfolgen zu Vergleichszwecken dienlich seien. Die Siedepunkte sind mit dem Druck veränderlich. Statt des gewöhnlichen Drucks mit normalem Atmosphärendruck könne man aber mit gleichem Recht die Siedepunkte unter anderem Druck, also Temperaturen beliebiger Dampfspannung als Vergleichstemperatur benützen. Dadurch erhält man, wie Beobachtungen ergeben haben, stets dieselben Volumbeziehungen, wenn sie auch nicht absolut gleich sind. Am besten vergleichbar sollten aus theoretischen Gründen die Flüssigkeiten bei den kritischen Temperaturen oder absoluten Siedepunkten sein, oder bei Temperaturen, die gleiche Bruchteile der kritischen Temperatur darstellen. Diese Art der Vergleichung ist aber bis jetzt wegen der experimentellen Schwierigkeiten

¹⁾ Ann. 223, p. 247.

²⁾ B. 19, p. 1579.

noch nicht ausführbar. Was nun die Schmelzpunkte als Vergleichstemperatur anbelangt, so meint *Horstmann*, dass die Art der Beobachtung ebenfalls an dem Umstande scheitert, dass die Schmelzpunkte von vielen wichtigen Verbindungen noch gar nicht bekannt seien, wie auch die Volumsänderung der Substanzen bis zum Schmelzpunkt nicht untersucht wären. Es bliebe daher von allen vorgeschlagenen vergleichbaren Temperaturen nur der Siedepunkt unter Atmosphärendruck übrig, wofür auch noch die von *Kopp* aufgedeckte Beziehung spräche, dass die Molekularvolumina isomerer Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur ungleich, bei den Siedepunkten aber gleich gross seien. Diese Uebereinstimmung scheint jedoch nach *Horstmann* »mehr auf ein zufälliges Zusammentreffen günstiger Umstände«, als auf eine gesetzmässige Beziehung zwischen den Differenzen der Siedepunkte und der Molekularvolumina hinzuweisen. *Kopp* führt zum Beweis der Zulässigkeit des Siedepunktes als Vergleichstemperatur an, dass bei demselben das Molekularvolumen des Aethers und des Wassers gleich ist dem Volum des Alkohols, aus welchem der Aether neben dem Wasser entstanden gedacht werden kann nach der Gleichung:



während bei Null Grad diese Uebereinstimmung verschwunden ist. Diese Beziehung besteht aber in keinem der später bekannt gewordenen Fälle.

	bei Null Grad	beim Sdp.
Das Molekularvolumen des Propylaethers		
z. B. ist	133,6	150,9
das des Wassers	18,0	18,8
	151,6	169,7
während das Molekularvolumen des Propylalkohols ist	146,8	162,2
	Differenz 4,8	7,5

In diesem Falle erscheint also das Volumen der Bestandteile nach der Umsetzung zu Aether stets erheblich verändert und zwar beim Siedepunkt noch mehr, als bei Null Grad. Auch das Molekularvolumen der Fettsäureester ist beim Siedepunkte gleich der Summe der Molekularvolumina aller Bestandteile. So ist z. B. für das Molekularvolumen von

Aethylformiat	V	=	84,7
Aethylalkohol		=	63,3
Ameisensäure		=	40,0
			103,3
			84,7
Differenz			= 18,6

Die Differenz zwischen der Summe der Molekularvolumen des Alkohols und der Säure und dem entsprechenden Aether ist fast genau gleich dem Molekularvolumen des ausgeschiedenen Wassers bei dessen Siedepunkt. *Horstmann* weist darauf hin, dass auch diese Beziehung im allgemeinen nicht bestehe, dass die Differenz, welche dem ausgeschiedenen Wasser gleich sein sollte, mit der Anzahl der Kohlenstoffatome variere und bei den niederen Homologen grösser, bei den kohlenstoffreichen Aethern kleiner sei, als das Volumen des Wassers. Ja diese Differenz könne sogar negativ werden, d. h. das Molekularvolumen des Säureaethers ist grösser, als die Summe der Molekularvolumen von Säure und Alkohol, trotzdem der Aether daraus unter Austritt von Wasser entstanden ist. Eine Zusammenstellung der Molekularvolumen der Ester, welche aus Säure und Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgehalt entstehen, zeigt von C₁ bis C₈ bei den Siedepunkten Differenzen im Volum von +20,9 bis —16,6°, während bei Null Grad dieselbe Zusammenstellung sämtliche Differenzen positiv erscheinen lässt und dieselben nur zwischen 15,6 bis 18,8 schwanken, dem Molekularvolumen des Wassers also ziemlich nahe kommen. Diese Thatfachen scheinen darauf hinzuweisen, dass die Siedepunkte nicht in allen Fällen als Vergleichstemperaturen besonders geeignet sind. Auch die Zunahme der Molekularvolumen verläuft beim Siedepunkt nicht regelmässiger, als bei gleichen Temperaturen. Während nämlich bei den Siedepunkten die Molekularvolumen der Fettsäuren und Alkohole um annähernd konstante Differenzen zunehmen, steigt der Unterschied im Volumen für CH₂ von 21 auf 26 Einheiten bei den Aethern des Octyls und der Octylsäure. Bei Null Grad dagegen erscheint der Zuwachs auch bei diesen Aethern sehr nahe konstant. Für manche homologe Reihen z. B. den Paraffinen lässt sich das Molekularvolumen bei Null Grad vollständiger zusammenstellen, als beim Siedepunkt und die Zunahme des Volums ist ziemlich gleichmässig. Die Differenzen schwanken in dieser Reihe zwischen 14,6—16,7, im Mittel um 15,8 Einheiten und auch bei andern Reihen findet man Werte, die diesen

sehr nahe liegen; keineswegs weichen sie aber von diesem Mittelwerte so sehr ab, als die Molekularvolumina beim Siedepunkt von der Zahl 22. Unter diesen Umständen schreibt *Horstmann* der Vergleichung der Molekularvolumina bei Null Grad, oder überhaupt gleichen Temperaturen, erhöhte Bedeutung zu, da sie zu Ergebnissen führt, welche die bei den Siedepunkten gewonnenen ergänzen und vermehren. Namentlich ist dies bei den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe der Fall, so beim Amylen C_5H_{10} , Caprylen C_8H_{16} und Dodecylen $C_{12}H_{24}$, bei welchen der Gruppe CH_2 beim Siedepunkt in allen Verbindungen gleiches Volumen zukommt. Bei Null Graden ist dies nun nicht ganz genau der Fall, auch stehen die Molekularvolumina nicht in dem einfachen Verhältnis, wie bei den Siedepunkten; die Molekularvolumina ergeben sich beträchtlich grösser, als die einfache Volumendifferenz CH_2 , aber trotzdem gibt uns die Vergleichung bei Null Grad doch ein den Thatsachen besser entsprechendes Bild des wahren Zusammenhanges, da es mit der Konstitution dieser Verbindungen besser im Einklange steht. Die Moleküle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} , führt *Horstmann* weiter aus, bestehen nicht aus gleichartigen Atomgruppen CH_2 und es ist deshalb unwahrscheinlich, dass das Gesamtvolumen dieser Verbindungen gerade n mal so gross sein sollte, als die Volumvermehrung, welche durch den Eintritt der Gruppe CH_2 in den höhern Homologen erfolgt. Die Moleküle dieser Verbindungen enthalten zwei, durch sogenannte Doppelbindung mit einander verknüpfte Kohlenstoffatome. Die doppelte Bindung vergrössert aber das Molekularvolumen, und dieser Einfluss der doppelten Bindung ist bei Null Grad in höherem Masse wahrnehmbar, als beim Siedepunkte, bei welchem der Zusammenhang des Molekularvolumens mit der Konstitution der Verbindung verwischt ist, weil man gleich zusammengesetzte und gleich konstituierte Verbindungen bei weit auseinanderliegenden Temperaturen vergleicht. Nach früheren Annahmen sollte auch das Atomvolumen der Elemente, bei gleicher Bindung, in allen Verbindungen konstant sein.

Allein schon *Kopp* hat beim Sauerstoff und andern mehrwertigen Elementen darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall sei. Die Zahlen, die man für die einzelnen Elemente erhält, schwanken ganz bedeutend, ungefähr zwischen 1 und 15 beim hydroxylischen Sauerstoff, wenn man die Molekularvolumina der betreffenden Verbindung beim Siedepunkt vergleicht. Bei Null Grad zeigen sich

diese Schwankungen ebenfalls, doch sind die einzelnen Werte durchwegs kleiner. Das Atomvolumen des aldehydischen Sauerstoffs schwankt beim Siedepunkt zwischen 7—13, bei Null Grad zwischen 1,3—2,8 Einheiten. Um ähnliche Beträge vermindern sich die Differenzen in allen andern Beispielen. Dadurch werden dieselben aber dort, wo sie beim Siedepunkt schon klein sind, bei Null Grad negativ, woraus folgen würde, dass die Molekularvolumen der sauerstoffhaltigen Verbindungen kleiner sind, als die entsprechenden sauerstofffreien ¹⁾.

Diese negativen Differenzen weisen nun ganz unzweifelhaft darauf hin, dass diese Voraussetzungen unzulässig sind. Da die Vergleichung der Molekularvolumen bei den Siedepunkten stets eine Vermehrung desselben beim Zutritt von Sauerstoff anzeigt, so konnte man an der Annahme festhalten, dass die Volumsvermehrung das Volum des hinzutretenden Sauerstoffs darstelle, wobei man die stillschweigende Voraussetzung macht, dass die übrigen Bestandteile nach wie vor denselben Raum einnehmen. Diese Voraussetzung trifft aber nach den Erfahrungen bei Null Grad nicht zu, denn, wenn sich z. B. zeigt, dass das Molekularvolumen eines Kohlenwasserstoffs grösser ist, als das des ihm entsprechenden Alkohols, so folgt daraus, dass dieselben Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff im Alkohol bei Gegenwart von Sauerstoff weniger Raum beanspruchen, als ohne denselben.

Dadurch glaubt *Horstmann* gezeigt zu haben, dass zur ausschliesslichen Benutzung der Siedepunkte als Vergleichstemperatur bei der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen, weder theoretische Gründe, noch thatsächliche Erfahrungen von grosser Tragweite sprechen. Die gefundenen Regelmässigkeiten gelten bei den Siedepunkten sowohl, als auch bei gleichen Temperaturen nur annähernd und der Grad der Annäherung befriedige besser, bald bei der einen, bald bei der andern Art.

Horstmann meint, dass man nur dann einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen in ihrer Abhängigkeit vom Molekularvolumen erhalten könne, sofern man nicht allein die Molekularvolumina bei irgend welchen, mehr oder weniger willkürlich gewählten Vergleichstemperaturen bestimmt, sondern auch die Aus-

1) Dies ist auch, nach der gewöhnlichen Untersuchungsweise, bei den Alkalioxyden der Fall. Dort wird angenommen, dass das Alkalimetall sich bei der Verbindung mit Sauerstoff zusammenziehe.

dehnung mit wechselnder Temperatur, soweit der flüssige Zustand besteht, berücksichtigt.

Auch *Lossen* ¹⁾ hat in dieser Angelegenheit das Wort ergriffen. Er weist ebenfalls darauf hin, dass bei gleichen Temperaturen derselben Zusammensetzungsdifferenz von $n \cdot \text{CH}_2$ meist nahezu gleiche Volumdifferenzen entsprechen und dass bei weitaus der Mehrzahl der vergleichbaren Verbindungen, die der Formeldifferenz von $n \cdot \text{CH}_2$ entsprechende Volumdifferenz beim Siedepunkt mehr von einander abweicht, als bei gleichen, zwischen 0° und 100° liegenden Temperaturen.

Freilich, hebt *Lossen* hervor, sind die Molekurlvolume der Ester $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ beim Siedepunkt nahezu gleich denjenigen der Aether von der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$, diejenigen der Jodalkyle $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$, gleich denen der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Auch können in vielen Verbindungen zwei Wasserstoffatome durch ein Atom Kohlenstoff ohne Volumänderung ersetzt werden, welche Regelmässigkeiten sich bei diesen Verbindungen bei Null Grad nicht zeigen.

Da nun aber, so weit vorliegende Beobachtungen reichen, konstanten Zusammensetzungsdifferenzen konstante Volumdifferenzen, bei gleichen Temperaturen, in weit grösserem Umfang, als bei den Siedepunkten gelten, so scheint *Lossen Horstmanns* Vorschlag aller Beachtung wert, um so mehr, als nach ihm sich die Beobachtungen müheloser und in weiterem Umfange ausführen lassen, als die Beobachtung beim Siedepunkte.

Was nun die von *Krafft* vorgeschlagene Vergleichung der Molekularvolume beim Schmelzpunkt anbelangt, so meint *Lossen*, dass, weil die Schmelzpunkte gleich zusammengesetzter und einander nahestehender Verbindungen oft viel grössere Unterschiede zeigen, als ihre Siedepunkte, man für solche Verbindungen wohl bei gleicher Temperatur und beim Siedepunkt annähernd gleiche Molekularvolume finden kann, nicht aber beim Schmelzpunkt, daher dessen Anwendung als Vergleichstemperatur nicht empfehlenswert erscheint. Ob zwar die Frage, bei welchen Temperaturen die Molekularvolume verschiedener flüssiger Verbindungen vergleichbar seien, noch lange ihrer definitiven Beantwortung harren dürfte, so wäre doch, bei der Wichtigkeit derselben, eine eingehendere Untersuchung nach dieser Richtung dringend geboten.

1) Ann. 243, p. 64.

Vielleicht, dass eine Kombination der *Kopp-Horstmann'schen* Vorschläge eher zum Ziele führt, indem man die Substanzen bei Temperaturen gleicher Dampfspannung, aber nicht bei den Siedepunkten unter dem zufälligen Atmosphärendruck, sondern bei einem viel niedrigeren, z. B. 100 oder 200^{mm} untersucht. Dabei wäre vielleicht dem Umstand, dass man Substanzen bei Temperaturen untersucht, die grosse Differenzen aufweisen, wie dies bei den betreffenden Siedepunkten unter Atmosphärendruck der Fall ist, etwas Rechnung getragen, während andererseits die Regelmässigkeiten, die sich bei den Siedepunkten nachweisen lassen, erhalten blieben, da, wie *Kopp* und *Winkelman*¹⁾ gezeigt haben, dieselben für jeden Druck gelten.

¹⁾ Wied. Ann. N. F. 1 430 (1877). Ann. 204 p. 251 (1880).

Es erübrigt mir nun noch, die Methoden zu besprechen, deren sich die einzelnen Forscher bei ihren Untersuchungen bedienten. *Kopp* und sehr viele nach ihm bedienten sich der dilatometrischen Methode. Diese Dilatometer haben im Laufe der Zeiten die verschiedensten Formen angenommen.

Kopp ¹⁾ benützte ein thermometerartiges Gefäss, in welches er die zu untersuchende Flüssigkeit brachte und bestimmte die Ausdehnung, die ein gegebenes Volum einer Flüssigkeit erfährt, wenn sie von 0° bis nahe an den Siedepunkt erwärmt wird. Diese Zunahme wurde für bestimmte, zwischen Null und dem Siedepunkt liegende Temperaturen beobachtet und mittels Interpolationsformeln das Volumen der Flüssigkeit beim Siedepunkt bestimmt. Diese Methode lieferte sehr genaue Resultate, wenn die Beobachtungen in genügender Anzahl und bis möglichst nahe dem Siedepunkt gemacht waren, indem die Ausdehnungskoeffizienten der Körper oft in der Nähe der Temperaturen, bei welchen eine Änderung des Aggregatzustandes eintritt, eine merkliche Veränderung erleiden. War der Siedepunkt der zu untersuchenden Substanz sehr hoch, so erforderten sie ein sehr langes Dilatometer, es mussten grosse Gefässe zur Erhitzung verwendet werden, was wieder den Uebelstand zur Folge hatte, dass es schwer war, die Temperatur in allen Teilen des Gefässes konstant zu erhalten. Die Auskalibrierung des Dilatometers war mühselig und auch die Aufstellung der Interpolationsformel erforderte eine umständliche Rechnung.

Auf welche Weise *L. Meyer* aus dem Reibungskoeffizienten der verschiedenen Gase deren Molekularvolumen bestimmte, ist bereits an anderer Stelle ausführlich hervorgehoben worden.

Eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung führte *Ramsay* ²⁾ ein, indem er nicht erst die Ausdehnung der Flüssigkeit bis nahe an dem Siedepunkt beobachtete, sondern das Volumen der-

1) Ann. 94, p. 269.

2) B. 12, p. 1024.

selben direkt bei ihrem Siedepunkt beobachtete. Dies erreichte er dadurch, indem er die zu untersuchende Flüssigkeit auch als Siedeflüssigkeit anwandte und die Temperatur, bei der das Sieden stattfand, ganz nebensächlich für die Bestimmung war. Er bediente sich zur Ausführung seiner Bestimmungen eines dünnwandigen Glasröhrchens von etwa 10 cc Rauminhalt, das am untern Ende geschlossen, am oberen mit einer kurzen umgebogenen Kapillare versehen war, vermittelt welcher er die zu untersuchende Flüssigkeit aufsaugte. Unter Einhaltung aller nötigen Korrekturen wurde das Volumen des Röhrchens durch Auswägen mit Wasser bestimmt, das Röhrchen mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt, dasselbe an einem Platindraht in ein langhalsiges Kölbchen gehängt, auf dessen Boden etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit sich befand und dieselbe zum Sieden erhitzt. Der Dampf erwärmte das Gefäßchen, die Flüssigkeit in derselben dehnte sich aus und tröpfelte aus der Kapillare heraus. Sodann wurde das Röhrchen aus dem Kolben herausgenommen, getrocknet und gewogen. Damit waren alle Daten gegeben, um die Dichte beim Siedepunkt der Substanz und somit auch ihr Molekularvolumen zu berechnen. Die Methode hatte nur das Unangenehme, dass es zuweilen vorkam, dass die zu untersuchende Flüssigkeit etwas Luft aufgelöst hatte, die sich dann beim Erwärmen oberhalb der Kapillare sammelte und da dann das Gefäßchen nicht mehr voll war, musste es herausgenommen, von neuem gefüllt und so die Operation nochmals wiederholt werden.

*Schiff*¹⁾ modifizierte diese Methode derart, dass er sie mit der von *Kopp* benützten kombinierte. Das Gefäß, das zur Aufnahme der Flüssigkeit diente, war ein Dilatometer in Fläschchenform. Dieses Fläschchen hatte einen langen, kapillaren Hals, der in 10 Teile geteilt und oben etwas verdickt war und dadurch in einer Schleife festhielt und in das Siedegefäß gehängt werden konnte, in welchem wieder die zu untersuchende Substanz zum Sieden gebracht worden war. Das Volum des Fläschchens und jedes Teilstrichs war bei 0° durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt und so konnte das Volum unmittelbar beim Siedepunkt abgelesen werden.

*Schiff*²⁾ hat auch die bereits von *Kopp* angegebene Methode zur Bestimmung des Molekularvolumens beim Schmelzpunkt modi-

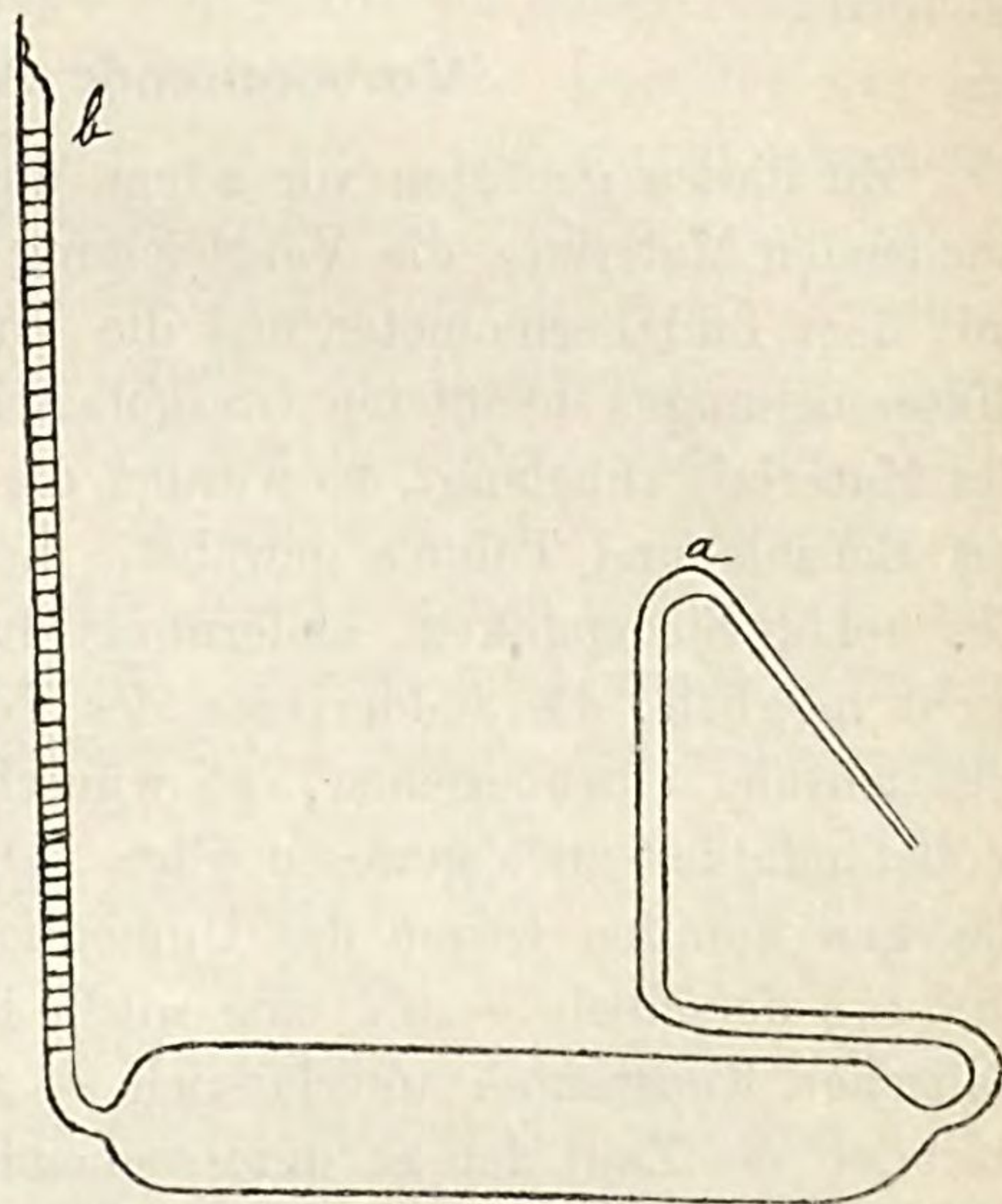
1) Ann. 220, p. 71.

2) Ann. 223, p. 247.

fiziert und verfeinert, indem er die Substanz im Vacuum schmilzt. Doch bilden sich, wie er angibt, innerhalb der geschmolzenen Masse feine Luftkanäle, was die Genauigkeit des Resultats sehr beeinträchtigt.

Schall ¹⁾ benützte zu seiner Methode ein Fläschchen von beliebiger Grösse, das mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen versehen war. Derselbe trägt einen becherartigen Aufsatz, in welchem ein Glasstab eingeschliffen ist. Das Fläschchen wird in einen mit einer Schleife versehenen Glasstab gehängt und in den Siedekolben gebracht. Hat man genügend lange erhitzt, so wird der Glasstab, der den Stopfen trägt, hinuntergeschoben, dadurch wird das Fläschchen verschlossen, aus dem Dampf herausgezogen, abgetrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Meiner Ansicht nach hat der Apparat vor dem *Ramsay*'schen nichts voraus und ist nur gebrechlicher und kostspieliger.

Lachowicz ²⁾ gab seinem Dilatometer die nebenstehende Form. Dieses Dilatometer soll den Vorteil haben, dass die Füllung mit Quecksilber und der zu unsuchenden Flüssigkeit sehr leicht geschehen kann, da die Capillare *a* heberartig wirkt. Die verlängerte Form des Gefässes gestattet den Ausgleich der innern Temperatur mit der äussern in kurzer Zeit und das grosse Volumen des Behälters im Verhältnis zum Volum eines Teilstriches bei *b* erlaube die Ablesung des Volums mit einer Genauigkeit, die bis in die 5. Dezimale reicht.



Lothar Meyer hat bei vollkommener Beibehaltung der Einfachheit der *Ramsay*'schen Methode dem Kölbchen eine vorteilhaftere Form gegeben, die das Aufsaugen von herabfliessenden Tröpfchen

¹⁾ B. 17, p. 2199.

²⁾ B. 21, p. 1024.

während des Herausziehens desselben aus dem Siedegefäss verhindert. Diese Methode wurde zuerst von *Neubeck* ¹⁾ bei seinen Untersuchungen verwendet. Die *Meyer*'sche Methode gestattet die Beobachtung des Molekularvolumens in seiner Abhängigkeit vom Druck und da sich das Molekularvolumen regelmässiger mit dem Druck, als mit der Temperatur ändert, so liegt darin eine wesentliche Verfeinerung. Während kleine Änderungen in der Temperatur im Molekularvolumen keine merklichen Änderungen hervorrufen, machen sich geringe Schwankungen im Druck bereits im Molekularvolumen bemerkbar und da es leicht ist, den Druck bis auf Millimeter genau abzulesen, so wird die Methode dadurch zu einer viel schärferen, als die bisher in Anwendung gekommenen, vorausgesetzt, dass es gelingt, den Druck konstant zu erhalten.

Die näheren Details sollen im Zusammenhange mit meiner Arbeit nun mitgeteilt werden.

Vorbereitende Arbeiten.

Zu diesen gehörten vor allem die Beschaffung des zu untersuchenden Materials, die Vergleichung des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer und die Volumsbestimmung des zu den Untersuchungen benützten Glasgefässchens. Was nun die Auswahl des Materials anbelangt, so wurden die Halogensubstitutionsprodukte des Benzols und Toluols gewählt. Leider war es, einestheils wegen des hohen Siedepunktes, andernteils durch die leichte Zersetzbarkeit nicht möglich, die Jodderivate des Toluols mit in den Kreis der Betrachtung einzubeziehen, so wünschenswert es im Interesse der Vollständigkeit auch gewesen wäre. Die Halogenderivate des Xylols dagegen konnten wegen der Unmöglichkeit der absoluten Reindarstellung derselben — und eine solche ist bei der Bestimmung physikalischer Konstanten unerlässlich — nicht verwendet werden und so blieb die Zahl der zu untersuchenden Präparate in ziemlich bescheidene Grenzen beengt. Die nötigen Substanzen wurden alle bis auf das Jodbenzol, das ich der Freundlichkeit meines Kollegen Herrn *Fulda* verdanke, selbst dargestellt und auf die Reinheit derselben der grösste Wert gelegt. Die Darstellung war oft mühsam und langwierig. Es wurden nur ganz reine Materialien als Ausgangsprodukte verwendet und nur solche Methoden in Anwendung ge-

¹⁾ Zeitschr. f. ph. Chem 1, p. 649.

bracht, die keine Isomeren entstehen liessen. Es wird vielleicht Manchem erwünscht sein, die Angaben über die Darstellung möglichst genau zusammengestellt zu haben, weshalb dies bei Gelegenheit der Mitteilung der Versuchsergebnisse bei jedem Präparat geschehen soll. Aber auch aus dem Grunde, um sich ein Urteil über den Grad der Reinheit der angewandten Materialien bilden zu können und weil die bisher benutzten Methoden in mehr oder weniger wesentlichen Punkten modifiziert wurden, oder solche in Anwendung kamen, die bisher bei der Darstellung dieser Verbindungen noch nicht gebraucht wurden, wird eine genauere Schilderung der Darstellung derselben gerechtfertigt erscheinen.

Herrn Privatdozenten Dr. *Eugen Lellmann*, der mir bei der Darstellung der Präparate seine reiche Erfahrung zu gute kommen liess, sei auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt.

Zur Bestimmung der Temperatur wurde ein feines Thermometer von *H. Geissler's* Nachfolger in Bonn verwendet. Dasselbe war mit Stickstoff gefüllt, reichte von 20° bis 450° und wurde zuerst auf seine Richtigkeit geprüft. Es zeigte sich der Nullpunkt um $0,3^{\circ}$ zu hoch liegend und auch der Siedpunkt im gleichen Sinne um denselben Betrag verschoben. Nach Beendigung der Untersuchungen ergab eine neuerliche Prüfung der Fundamentalpunkte, dass der Nullpunkt sich abermals um $0,5^{\circ}$ — $0,6^{\circ}$ gehoben hatte. Dasselbe war beim Siedepunkt der Fall. Da sich nicht angeben lässt, wann diese Aenderung stattgefunden hat, und dieselbe auch nicht plötzlich, sondern gewiss allmählich, wahrscheinlich infolge des andauernden, öfteren und starken Erhitzens vor sich gegangen ist, so muss ich mich begnügen, diese Thatsache anzuführen, ohne die betreffenden Temperaturangaben irgend wie zu korrigieren. Da sämtliche Temperaturangaben in Graden des Luftthermometers angegeben werden sollten, so war es nötig, das Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer zu vergleichen. Hiezu diente das Luftthermometer des Laboratoriums der *Jolly'schen* Form, dessen Luftgefäss jedoch mit dem Manometer durch eine etwa 1 mm enge Platinröhre beweglich verbunden ist. Die Siedeflüssigkeiten wurden so gewählt, dass die Differenz ihrer Siedepunkte ca. 25° — 30° betrug.

Als solche wurden verwendet: Wasser, n-Buttersäureäthylester, Metaxylol, Propionsäureäthylester, Anilin, Benzoësäuremethylester, Benzoësäurepropylester und Benzoësäureäthylester. Durch Interpolation wurde nun eine Tabelle angelegt, die es gestattete, für

jeden einzelnen Grad die Differenz zwischen dem Luft- und dem Quecksilberthermometer zu entnehmen. Die Vergleichung selbst wurde wie folgt ausgeführt: Ein 30 cm langes, 4,5 cm weites unten rund geschmolzenes Rohr diente zur Aufnahme der Siedeflüssigkeit, sowie des Quecksilberthermometers und des Gefäßes des Luftthermometers. Damit die beiden letzteren den Rand des Glaszylinders nicht berühren, war ein kleines kreisförmiges Gestell aus Nickeldraht, auf welchem Glasperlen aufgefasset waren, federnd in den Glaszylinder eingefügt, so dass das Quecksilberthermometer und das Luftthermometergefäß innerhalb des Ringes steckten. Auf dem Glaszylinder war ein gut schliessender Korkstopfen aufgesetzt, der drei Durchbohrungen hatte. Durch eine ging mittels Ausschnitt in den Kork die kapillare Röhre des Luftthermometers, durch die zweite, ein oben und unten offenes Glasrohr von mässiger Länge, in welches das Quecksilberthermometer mittels aufgestecktem Pfropfen hineingehängt wurde, ohne die Wand zu berühren. Dadurch war erreicht, dass der Quecksilberfaden sich stets ganz im Dampf der betreffenden Flüssigkeit befand. Durch die dritte Durchbohrung ging ein längeres Steigrohr, welches, um das Herabtropfen der kondensierten Flüssigkeit auf das Luftthermometergefäß zu verhindern, unten so ausgezogen war, dass die kondensierte Flüssigkeit längs der Gefässwand herunterfloss. Um den Glaszylinder vor Ueberhitzung zu schützen, war derselbe durch zwei durch eine Luftschicht von einander getrennte, etwas geneigte Asbestplatten hindurchgeschoben und andererseits war bei den höher siedenden Flüssigkeiten der Glaszylinder durch Umwickeln mit dünner Asbestpappe vor Abkühlung geschützt. Ebenso war eine Erwärmung des Manometers durch Strahlung nach oben und seitlich durch Aufstellen von Asbestplatten verhindert. Die Ablesung des Drucks geschah direkt an der spiegelnden Skala, die des Quecksilberthermometers mittels eines in entsprechender Entfernung aufgestellten Fernrohrs. Die Versuche wurden stets mehreremal mit derselben Siedeflüssigkeit wiederholt und aus mehreren solchen gut übereinstimmenden Resultaten das Mittel genommen. Die Auskalibrierung des Kölbchens geschah in der Weise, dass dasselbe bei verschiedenen Temperaturen mit Wasser gefüllt wurde; das Gewicht des Wassers liess dann das Volumen bei Null Grad berechnen, wobei der Ausdehnungskoeffizient des Jenaer Glases nach *Weidmann* ¹⁾ $\beta = 0,0000237$ der Rechnung zu Grunde

¹⁾ Inaug.-Diss. Jena 1886.

gelegt wurde. Auch hier wurde stets aus 4 bis 5 Versuchen, welche erst in der 4. Dezimale differierten, das Mittel genommen. Um nun aus dem scheinbaren Volumen das wirkliche auf eine einfache Weise zu berechnen, wurde für das Volumen eine kleine Tabelle angelegt, indem die Werte V_0 , $1\beta V_0$, $2\beta V_0$ $10\beta V_0$ in dieselbe eingetragen wurden. Hatte man dann bei irgend einer Beobachtung die Temperatur t abgelesen, so wurde die erst in Graden des Lufthermometers ausgedrückt und war dieselbe z. B. 132° , so ergab sich das Volumen bei dieser Temperatur aus dem Schema: $V_{132} = V_0 + 100\beta V_0 + 30\beta V_0 + 2\beta V_0$, welche Werte aus der Tabelle leicht entnommen werden konnten. Alle Wägungen wurden in der Luft ausgeführt und nur das Gewicht der Luft, das sich im Glasgefässchen befand, wurde vom Gewicht des in Luft gewogenen Glasgefässchens stets in Abzug gebracht. Alle Dichtigkeiten sind auf Wasser von 4° C. bezogen.

Untersuchungsmethode und Beschreibung der Apparate.

Um das Molekularvolumen von Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten unter verschiedenem Druck zu beobachten, hat Herr Professor Dr. *L. Meyer* ein Verfahren eingeführt, das an der Hand der beiliegenden Skizze nun beschrieben werden soll.

Die Zeichnung verdanke ich der Freundlichkeit meines Kollegen Dr. *E. Schürmann*. Das Siedekölbchen, in welches als Kochflüssigkeit die zu untersuchende Substanz gegeben wird und welches in dieser Form bereits von *Frederic D. Brown*¹⁾ benutzt wurde, hat einen seitlichen Ansatz *a*, in welchen das Rohr des Kühlers mündet und ausserdem ein mehrfach gebogenes Ansatzrohr *b*, das dazu dient, die kondensierten Dämpfe auf einem andern Wege ins Kölbchen gelangen zu lassen. Dieses Kochgefäss ist mit einem luftdicht schliessenden Korkpropfen verschlossen, der drei Durchbohrungen hat. Die eine dient zur Aufnahme des Thermometers, durch die zweite geht ein starker, unten hackenförmig gebogener Nickeldraht, der das zu den Versuchen verwendete Glasgefässchen zu tragen bestimmt ist. Durch die dritte Durchbohrung geht ein capillares Rohr bis nahe an den Boden des Kochgefässes, wozu für jede Substanz ein neues benützt wurde, welches den Zweck hat, einen äusserst feinen Luftstrahl eintreten zu lassen und so das Sieden, das im luftverdünnten

¹⁾ *Proced. Roy. Soc.* 26. p. 238. (1877).

Raum schlecht stattfindet, zu veranlassen. Das Glasgefässchen war aus Jenaer Glas gefertigt, fasste ungefähr 2,5 cc der Flüssigkeit und endete oben in eine Kapillare, die umgebogen, möglichst eng und länger als das Glasgefässchen war. Um die Gefahr des Aufsaugens eines hängen gebliebenen Tropfens beim Herausziehen des Glasgefässchens zu verhindern, war das kapillare Rohr unten etwas nach aufwärts gebogen. Das Füllen des Gefässchens geschah auf die Weise, dass man dasselbe in den Siedekolben brachte, den umgebogenen Teil des kapillaren Rohres unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchte und die Luft auspumpte. Beim Einströmenlassen der Luft füllte sich das Kölbchen und indem die Operation zwei- bis dreimal wiederholt wurde, war das Kölbchen gewöhnlich ganz gefüllt, bis auf eine kleine Luftblase, die durch Erhitzen der Flüssigkeit bald entwich. Hatte sich einmal die in der Flüssigkeit etwa noch vorhandene Luft in Form eines Luftbläschens oberhalb der Kapillare gesammelt, so war es, da der Apparat stets mit der Luftpumpe in Verbindung war, leicht, dieselbe zu entfernen, was auch als ein grosser Vorzug dieser Methode hervorgehoben zu werden verdient. Ebenso war das Entleeren der Flüssigkeit aus dem Gefässchen eine einfache Operation. Es war nur nötig, das Kölbchen verkehrt an den Haken zu hängen, die Flüssigkeit zu erwärmen und mittels der Wasserluftpumpe zu saugen. Alsbald floss die Flüssigkeit in einem feinen Strahl aus der Kapillare bis auf den letzten Tropfen aus. Das Trocknen des Gefässchens wurde auf die Weise bewerkstelligt, dass man es an dem Nickeldraht hängend in ein Proberohr steckte, das einen Propfen hatte, durch welchen ausser dem Draht noch ein Rohr ging, das einerseits mit der Luftpumpe, andererseits mit einem Trockenapparat in Verbindung war. Wurde nun das Proberohr im Luftbad erhitzt und gleichzeitig die Luft ausgepumpt und von Zeit zu Zeit trockene Luft nachströmen gelassen, so gelang es innerhalb einer Stunde das Gefässchen vollkommen zu trocknen. Es konnte während der langen Zeit der Versuche nie ein nennenswerter Gewichtsunterschied konstatiert werden, selbst dann nicht, als nach vielen Versuchen das Glas des Gefässchens eine schwache Trübung zeigte. Um zu veranlassen, dass das Gefässchen an dem Draht gerade hing, war die Biegungsstelle des oberen Teils des kapillaren Rohres etwas nach vorn übergeneigt. Mit diesem Siedekolben war nun, wie aus der Skizze ersichtlich, ein Kühler verbunden, der mittels eines Rohres, das ziemlich

weit war, mit dem Druckregulator kommunizierte. Das Verbindungsrohr hatte unten eine Erweiterung, die zur Aufnahme von grobkörnigem Chlorcalcium diente und das Eindringen von Feuchtigkeit in den Kühler verhindern sollte. Da der Druckregulator bereits eine kleine Litteratur ¹⁾ besitzt, so beschränke ich mich hier darauf, auf dieselbe zu verweisen. War nun das Gefässchen gefüllt, so wurde der Nickeldraht so weit in die Höhe gezogen, dass dasselbe vollkommen frei hing und nicht mehr in die Flüssigkeit tauchte. Der Regulator wurde auf den gewünschten Druck eingestellt, die Flüssigkeit kräftig sieden gelassen, der Barometerstand vor jedem einzelnen Versuch beobachtet und nachdem das Thermometer konstant geblieben war und keine Flüssigkeit mehr aus dem Gefässe ausfloss, die Flamme entfernt, das Kölbchen rasch aus dem Kolben gehoben, allenfalls unten anhaftende Tropfen mittels Fliesspapier aufgesaugt, getrocknet, ins Wagezimmer gehängt, bis es sich auf die Temperatur desselben abgekühlt hatte und sodann gewogen. Damit hatte man alle Daten gegeben, die zur Bestimmung des Molekularvolumens nötig waren. Der Druck ebenso wie der abgelesene Barometerstand wurden auf Null Grade reduziert und daraus der absolute Druck unter dem beobachtet wurde, bestimmt. Ein Thermometer, das am Druckregulator neben dem Manometer hing, hatte den Zweck, die Temperatur des Raumes anzugeben und nach dieser die Reduktion auf Null Grad vorzunehmen. Das Volumen des Kölbchens war bekannt, die Temperatur hatte man abgelesen und aus der Tabelle die derselben in Graden des Luftthermometers entsprechende entnommen. Ebenso wurde aus der Tabelle für das Gefässchen aus dem Volumen V_0 das Volumen V_T auf die bereits angegebene Art berechnet. Indem man nun das Gewicht der Substanz bei dem Druck P und der Temperatur T durch V_T , ausgedrückt in Grammen, dividierte, erhielt man die Dichtigkeit bei der betreffenden Temperatur und das Molekulargewicht durch diese Dichtigkeit dividiert, ergab das Molekularvolumen bei dem Druck P . Zur Berechnung der Molekulargewichte dienten die von *L. Meyer* und *Seubert* berechneten Atomgewichte. Indem die Beobachtungen bei dem niedrigsten Druck angefangen wurden und man denselben immer vergrösserte, schliesslich durch Ansetzen eines Kohlensäureapparates

¹⁾ *Lothar Meyer*: Ann. 165 p. 304.. *Städel* und *Hahn*: Ann. 195 p. 218. *Schumann*: Wied. Ann. N. F. XII, 44, *Städel*: Zeitschr. f. Instrumentenkunde November 1882.

bis 760 mm und darüber steigerte, gestalteten sich die Bestimmungen wenn man sich etwas eingeübt hatte, zu einer sehr einfachen Operation, die hintereinander in ziemlich rascher Weise gemacht werden konnten. War eine Bestimmungsreihe, die 8 Bestimmungen umfasste, beendet, so wurde dieselbe wiederholt und es ergaben sich fast stets bis auf zulässige und unvermeidliche Versuchsfehler, übereinstimmende Resultate. Die Substanzen hatten trotz des ziemlich hohen Siedepunktes die Eigenschaft, sich sehr rasch zu verflüchtigen, so dass das Gefässchen fast immer schon trocken war, als es an die Luft kam und ein Abwischen und Trocknen desselben dadurch überflüssig wurde.

Versuchsergebnisse.

Chlorbenzol $C_6H_5.Cl$ M.G = 112,19

Dasselbe wurde aus reinem Anilin, das aus einer grössern Portion herausfraktioniert wurde, nach dem Verfahren von *Sandmeyer* ¹⁾ gewonnen. Man bedarf zur Herstellung desselben einer Kupferchlorürlösung, ferner einer Natriumnitritlösung, mittels welcher aus dem Anilin das Diazobenzolchlorid erzeugt wird, um dieses schliesslich in Chlorbenzol überzuführen.

Behufs Darstellung der Kupferchlorürlösung wurden

250 Th. $CuSO_4 + 5H_2O$

120 „ NaCl und

500 „ H_2O

zum Sieden erhitzt, bis alles umgesetzt war.

Dazu setzte man dann 1000 Th. konzentrierte Salzsäure und

130 „ Cu (in Form von Spähnen oder kleinen Stücken) erhitzte in einem Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen so lange, bis Entfärbung eintrat. Die Lösung wurde vom restierenden Kupfer und vom Bodensatz abgegossen, am besten in eine vorher mit Kohlensäure gefüllte Flasche, die gewogen ist und setzt so lange konzentrierte Salzsäure dazu, bis alles zusammen 2036 Th. ausmacht. Die Lösung enthält dann ca. 10% Kupferchlorür. Sie hält sich in einer verschlossenen Flasche sehr lange, auch wenn sie etwas dunkler wird, doch empfiehlt es sich, in dem Masse, als man die Lösung gebraucht, Kohlendioxyd nachzufüllen, um den oxydierenden Einfluss der Luft zu hemmen. Die Natrium-

¹⁾ B. 17, p. 1634.

nitritlösung wurde durch Auflösen von 77 Th. NaNO_2 in 180 gr H_2O erhalten.

Um die Diazobenzolchloridlösung darzustellen, brachte man zu
90 gr Anilin

201 gr konzentrierte Salzsäure und

600 gr Wasser

und kühlte das Gemisch gut ab. Es empfiehlt sich, um rascher zu kühlen, Eisstücke in die Mischung zu geben, sowie auch die hinzuzufügende Natriumnitritlösung vorher stark abzukühlen und selbe nach und nach unter Umschwenken in das Anilinchlorhydrat einzutragen. Während die Diazobenzolchloridlösung bereitet wurde, wurden in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben 450 gr der Kupferchlorürlösung zum Sieden erhitzt und in die heisse Flüssigkeit unter oftmaligem Umschwenken die Diazobenzolchloridlösung zutropfen gelassen. Sodann wurde noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt, das Chlorbenzol mit Wasserdampf abdestilliert, behufs Reinigung von etwa entstandenen Phenol mit Kalilauge gewaschen und aus der alkalischen Lösung nochmals mit Wasserdämpfen übergetrieben, sodann mittels Scheidetrichter geschieden, über Chlorcalcium längere Zeit getrocknet und schliesslich destilliert. Es wurde als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten, welche bei $B_0 = 761,76$ mm den konstanten Siedepunkt $132,02$ hatte.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
52,79	52,30	1,06600	105,24
61,58	56,20	1,06082	105,76
99,85	70,60	1,04935	106,91
190,49	87,20	1,02968	108,96
208,46	89,90	1,02594	109,35
273,49	97,20	1,01589	110,44
372,85	106,44	1,00611	111,51
373,19	106,44	1,00634	111,48
457,24	113,34	0,99861	112,35
477,19	114,56	0,99734	112,48
485,69	116,59	0,99726	112,50
555,73	119,87	0,99070	113,24
564,18	119,57	0,99036	113,28
633,31	125,14	0,98371	114,05
655,85	125,32	0,98302	114,13
761,76	132,02	0,97778	114,74

Jungfleisch ¹⁾ fand für das Molekularvolumen des Chlorbenzols 114,795, also fast übereinstimmend mit meiner Zahl.

Schiff ²⁾ fand 114,27—114,28. Da das *Schiff*'sche Präparat aus Benzol durch Chlorieren dargestellt war, so ist es möglich, dass trotz oftmaliger Destillation demselben Spuren von Dichlorbenzol beigemischt waren. Es würde dies auch den etwas höheren Siedepunkt, die grössere Dichte und also auch das etwas kleinere Molekularvolumen leicht erklären.

Brombenzol C_6H_5Br . M.G. = 156,58.

In einem mit Steigrohr versehenen Kolben wurden

125 gr $CuSO_4 + 5H_2O$

360 gr KBr

800 gr H_2O

110 gr konzentrierte Schwefelsäure und

200 gr Cu

bis zur annähernden Entfärbung gekocht, hierauf wurden 93 gr. Anilin hinzugesetzt, fast wieder bis zum Kochen erhitzt und aus einem Tropftrichter unter öfterem Schütteln 77 gr $NaNO_2$ gelöst in 400 gr H_2O zutropfen gelassen.

Der Kolben war ebenfalls wieder mit Rückflusskühler versehen. Ist die Reaktion beendet, so wird noch eine Zeit lang zum Sieden erhitzt, das Brombenzol mittels Wasserdampf abdestilliert, zuerst mit Wasser, dann mit Natronlauge geschüttelt und aus alkalischer Lösung nochmals mittels Wasserdampf übergetrieben, vom Wasser abgeschieden, über Chlorkalium getrocknet und destilliert. Es bildete eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit und hatte bei $B_0 = 758,64$ mm den konstanten Siedepunkt $156,60^\circ$.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
98,92	90,30	1,39642	112,13
101,53	91,00	1,39554	112,20
194,49	109,85	1,36999	114,29
200,42	110,60	1,36961	114,32
272,86	119,92	1,35553	115,51
302,81	123,43	1,35105	115,89
361,06	129,12	1,34167	116,70

¹⁾ J. 1867, p. 36 und Compt. rend. LXIV. 911.

²⁾ Ann. 220 p. 71.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
396,46	132,42	1,33755	117,06
460,80	137,50	1,33076	117,66
478,60	138,75	1,32832	117,88
574,46	145,64	1,31843	118,76
580,09	145,54	1,31878	118,73
655,90	150,12	1,31150	119,39
669,58	151,38	1,31036	119,49
758,64	156,60	1,30278	120,19
767,14	157,02	1,30223	120,24

Weger ¹⁾ fand für das Molekularvolumen des Brombenzols 119,70, *Andrieez* ²⁾ 119,91.

Jodbenzol C_6H_5J M. G. = 203,36.

Dasselbe wurde nach der Methode von *Gries* ³⁾ in der von *Sandmeyer* ⁴⁾ und später von *Neumann* ⁵⁾ vorgeschlagenen Form, dargestellt. In einem Gemisch, von 200 gr. reiner konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Liter Wasser wurden 48 gr. Anilin gelöst, zu dieser Lösung unter Kühlung durch eingetragene Eisstücke eine wässrige Lösung von 43 gr. Kaliumnitrit gegeben und nach kurzem Stehen eine konzentrierte Lösung von 130 gr. Jodkalium hinzugefügt. Der Kolben wurde nun stehen gelassen, bis die Stickstoffentwicklung beendet war und sodann wurde das Jodbenzol mittels Wasserdampf überdestilliert. Bei dieser Reaktion bilden sich stets harzige Produkte und es wurde die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Destillat sich durch dieselben verunreinigt zeigte. Nach mehrmaligem Waschen und Schütteln mit Natronlauge, zeigte sich das Produkt schwach rot gefärbt, es wurde von derselben abgetrennt, längere Zeit über Chlorkalium stehen gelassen, wobei es im Dunkeln aufbewahrt wurde, und sodann abdestilliert. Vor den Versuchen wurde dasselbe einer nochmaligen Destillation unterworfen. Er war dann nur hell rosa gefärbt und hatte bei einem Barometerstand von $B_0 = 755,75$ mm den kon-

¹⁾ Ann. 221, p. 71.

²⁾ B. 6, p. 443. •

³⁾ J. 1866 p. 447.

⁴⁾ B. 17, p. 1634.

⁵⁾ Ann. 241, p. 35.

stanten Siedepunkt von 188,36°. Trotzdem durch die Kapillare statt Luft Kohlendioxyd eintreten gelassen wurde, färbte sich das Jodbenzol beim öfteren Erhitzen schwach rot. Doch konnte auch dann noch, bei einer zweiten Versuchsreihe, kein merklicher Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchung beobachtet werden.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
102,79	121,33	1,67567	121,36
108,91	122,43	1,67276	121,57
187,44	137,29	1,65013	123,24
197,00	139,38	1,64619	123,53
285,37	151,91	1,62788	124,92
286,37	151,70	1,62660	125,02
382,01	161,82	1,61180	126,17
387,84	162,01	1,60941	126,36
471,35	168,83	1,59763	127,29
492,97	170,87	1,59668	127,36
555,17	174,38	1,58976	127,92
565,09	175,64	1,58814	128,05
650,16	181,31	1,58013	128,70
665,81	182,59	1,57686	128,96
755,75	188,36	1,56682	129,79
768,84	188,66	1,56528	129,92

ortho-Chlortoluol $C_6H_4.CH_3.Cl$ M.G. = 126,16.

Reines o-Toluidin, von *C. A. F. Kahlbaum* bezogen, wurde behufs weiterer Reinigung in Acettoluidin übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle o-Toluidin und Eisessig gemengt und behufs rascherer Einwirkung, auf je zwei Moleküle Toluidin 1 Molekül Essigsäureanhydrid dazugegeben und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben andauernd erhitzt, so lange, bis eine herausgenommene Probe völlig erstarrte und, in Wasser aufgerührt, das Filtrat mit Natronlauge versetzt, keine Fällung von Toluidin zeigte. Die Masse wurde dann in eine Schale gegossen, wo sie alsbald erstarrte, etwas mit Wasser gewaschen, um die Hauptmengen Essigsäure wegzubringen und mittels Saugpumpe von der Flüssigkeit abgesogen. Sodann wurden die festen Stücke zerrieben, aus möglichst wenig Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt war, umkristallisiert, indem in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben so

lange gekocht wurde, bis alles gelöst war. Die Lösung wurde in eine Schale gegossen, krystallisieren gelassen, von der Mutterlauge abgegossen, eine etwa vorhandene braune Kruste, die sich durch Erstarren eines öligen Produkts manchmal bildete, weggenommen, zwischen Fliesspapier abgepresst und an der Luft trocknen gelassen. Es wurden verwendet:

500 gr o-Toluidin
280 gr Eisessig und
238 gr Essigsäureanhydrid.

Das o-Acettoluid hatte einen Schmelzpunkt von 109° C. *Beilstein* und *Kuhlberg* ¹⁾ fanden denselben zu 107° C.

Es wurde sodann mittels reiner konzentrierter Salzsäure dasselbe verseift, indem in einen grossen Ueberschuss der heissen Säure (etwa das Zehnfache der berechneten Menge) das o-Acettoluid portionenweise eingetragen wurde. Nachdem längere Zeit zum Sieden erhitzt war, wurde die Flüssigkeit ausgegossen und krystallisieren gelassen. Es krystallisiert dann das o-Toluidinchlorhydrat aus. Aus demselben wurde das o-Chlortoluol auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Chlorbenzol aus dem salzsauren Anilin. Es wurden folgende Mengenverhältnisse angewendet:

450 gr Cu_2Cl_2
140 gr o-Toluidinchlorhydrat
201 gr konzentrierte Salzsäure
600 gr H_2O und
77 gr NaNO_2 gelöst in 180 gr Wasser.

Das o-Chlortoluol bildete eine stark lichtbrechende Flüssigkeit und hatte den konstanten Siedepunkt von $159,38^{\circ}$ bei $B_0 = 760,07$ mm. Es blieb auch nach öfterem Erhitzen wasserhell.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
97,96	93,20	1,00970	124,95
106,22	95,20	1,00742	125,22
190,97	112,12	0,99048	127,37
193,58	112,83	0,98991	127,45
278,84	123,82	0,97728	129,09
279,38	123,32	0,97874	128,90
375,41	133,32	0,96765	130,38
390,12	134,21	0,96620	130,57

¹⁾ Ann. 156, p. 77.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
479,11	141,87	0,95873	131,59
484,99	142,34	0,95807	131,68
558,86	147,73	0,95260	132,44
577,08	148,78	0,95136	132,61
661,39	154,00	0,94555	133,42
665,85	154,30	0,94547	133,44
760,07	159,38	0,93952	134,28
765,12	159,48	0,93948	134,29

ortho-Bromtoluol $C_6H_4.CH_3.Br$ M.G. = 170,55.

Auch hier wurde zuerst aus dem reinen o-Toluidin das o-Acet-
toluid dargestellt und dasselbe auf die gleiche Art gereinigt und
dann verseift, wie bereits beim o-Chlortoluol angegeben wurde.
Aus dem salzsauren o-Toluidin wurde die freie Base abgeschieden,
indem das Salz in Wasser gelöst wurde und man die Lösung mit
möglichst konzentrierter Sodalösung versetzte, bis sie alkalisch re-
agierte. Das o-Toluidin schied sich als Oel ab, wurde mittels
Scheidetrichter getrennt und die zurückbleibende Flüssigkeit wurde
wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, um das in der Flüssigkeit in
feinen Tröpfchen suspendierte o-Toluidin zu gewinnen, der Aether
wurde dann abdestilliert und das o-Toluidin über geglühter Pott-
asche getrocknet. Nach dem Destillieren wurde das Toluidin als
vollkommen farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von ganz
konstantem Siedepunkt erhalten. Die Ueberführung des o-Toluidins
in das o-Bromtoluol geschah auf dieselbe Art, wie die Ueberführung
des Anilins in Brombenzol.

Es wurden folgende Mengen in Anwendung gebracht:

175 gr $CuSO_4 + 5H_2O$
 506 gr KBr
 1125 gr H_2O
 156 gr konz. reine H_2SO_4
 281 gr Cu
 150 gr o-Toluidin
 138 gr KNO_2 , gelöst in 563 gr H_2O

Es sei hier bemerkt, dass bei fast allen Präparaten, um ge-
nügende Mengen zu erhalten, die hier angeführten Quantitäten
mehreremal, gewöhnlich 3mal, verarbeitet wurden. Das o-Brom

toluol war ebenfalls farblos, stark lichtbrechend. Der Siedepunkt lag bei $B_0 = 753,91$ mm bei $180,33^\circ$. Nach längerem und wiederholtem Erhitzen färbte es sich schwach gelb, ohne aber die Versuchsergebnisse merklich zu beeinflussen.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht	Molekularvolumen.
40,19	91,00	1,33535	127,72
46,00	93,50	1,33327	127,92
127,76	119,83	1,29903	131,29
152,06	125,22	1,29453	131,75
255,70	141,46	1,27168	134,11
257,10	141,67	1,27117	134,17
351,36	152,32	1,25682	135,70
351,99	152,74	1,25752	135,62
448,63	161,03	1,24600	136,88
471,71	163,08	1,24252	137,26
546,34	168,15	1,23568	138,02
581,51	170,68	1,23240	138,39
628,69	173,60	1,22797	138,89
657,82	174,87	1,22574	139,14
753,91	180,33	1,21861	139,95
771,35	181,22	1,21744	140,09

meta-Chlortoluol $C_6H_4CH_3Cl$ M.G. = 126,16.

Die Darstellung dieses Präparats war ungemein umständlich und zeitraubend.

Da nach den Arbeiten von *Lellman* und *Klotz*¹⁾ sich gezeigt hatte, dass das o-Acettoluidin sich leichter chlorieren lässt und eine etwas bessere Ausbeute liefert, als das entsprechende Paraderivat, so wurde bei der Darstellung dieser Verbindung vom o-Toluidin ausgegangen und dieses auf bekannte Weise in das o-Acettoluid übergeführt und dann gereinigt. Sowohl Versuche, das o-Acettoluid in einer Lösung von 50 % Essigsäure zu chlorieren, als auch, diese Lösung nur mit der theoretischen Menge Chlor zu behandeln, oder mit einem geringen Ueberschuss führte nicht zu dem gewünschten Resultat, indem sich immer ölige Produkte bildeten, die beim Rühren mit dem Glasstabe zuerst butterartige Konsistenz annahmen und

¹⁾ Ann. 231, p. 317.

dann krystallinisch erstarrten; doch konnte aus diesem Gemisch durch Umkrystallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln wie Eisessig, Alkohol, Aether, keine einheitliche Substanz gewonnen werden. Auch die Einhaltung einer bestimmten Zeit, sowie verschiedener Gewichtsverhältnisse erwiesen sich zwecklos. Nach diesen Versuchen wurden nun je 50 gr o-Acettoluid in 250 gr Eisessig gelöst, mehr auf einmal zu verarbeiten ist nicht ratsam, und in die mittels Eiswasser gekühlte Lösung wurde so lange Chlor eingeleitet, bis die ganze Masse fest zu werden begann. Um die Wirkung des Chlors zu mildern, wurde es mit Kohlendioxyd verdünnt, indem durch ein TRohr beide Gase in gleichem Tempo eingeführt und das Gemisch in den Kolben geleitet wurde. Sowohl das Chlor, als auch das Kohlendioxyd wurden zuerst durch Wasser gewaschen und mittels zweier mit Schwefelsäure gefüllter Waschflaschen getrocknet. Sodann wurde das rein weiss aussehende m-Chlor-o-Acettoluid vom Eisessig abgesaugt, trocknen gelassen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es hatte dann einen Schmelzpunkt von 140° , während das ursprüngliche Produkt einen solchen von 138° C. hatte. Aus dem Filtrat konnte mit Wasser noch eine geringe Menge minder reineren Produkts ausgefällt werden, doch liess sich dieses nach mehrmaligem Umkrystallisieren ebenfalls völlig reinigen. Aus 390 gr o-Acettoluid erhielt ich 355 gr reines m-Chlor-o-Acettoluid. Dieses wurde in einem mit hohem Steigrohr versehenen Kolben verseift, indem es in einen ziemlichen Ueberschuss (es wurde die fünffache Menge der angewandten Verbindung genommen) heisser Salzsäure portionenweise eingetragen und andauernd gekocht wurde. Es löste sich zuerst das m-Chlor-o-Acettoluid in der kochenden Salzsäure auf und dann krystallisierte das m-Chlor-o-Toluidinchlorhydrat in perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Dieses wurde von der Salzsäure abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und getrocknet. 355 gr m-Cl-o-Acettoluid ergaben 220 gr m-Chlor-o-Toluidinchlorhydrat. Behufs Abscheidung der freien Basis wurde das salzsaure m-Cl-o-Acettoluid in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit einer konzentrierten Sodalösung versetzt, worauf sich das m-Chlor-o-Toluidin zuerst ölig ausschied und mittels Wasserdampf übergetrieben ein farbloses Oel bildete, das zu einer weissen, schön krystallisierenden Masse erstarrte, die bei 29° C zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmolz. Es wurde mittels Fliesspapier abgetrocknet, sodann fein zerrieben und zwischen Fliesspapier längere Zeit in der Presse

gelassen, doch erwies es sich als vollkommen trocken. Wegen des niederen Schmelzpunktes der Basis empfiehlt es sich, alle diese Manipulationen in der Kälte vorzunehmen, da man sonst leicht Verluste erleidet und die ohnedies schlechte Ausbeute dadurch noch herabgedrückt wird. Aus 220 gr m-Chlor-o-Toluidinchlorhydrat wurden 115 gr reines m-Chlor-o-Toluidin gewonnen. Nun wurde die Amidogruppe herausgeschafft, wozu sich das Aethylnitrit am geeignetsten zeigte. Dasselbe wurde nach einer Vorschrift von *Feldhaus* ¹⁾ wie folgt dargestellt:

500 gr KNO_2 wurden mit 1 Liter 45 % Alkohol übergossen und in die gut gekühlte Lösung ein Gemenge, bestehend aus

500 gr konz. H_2SO_4

500 gr H_2O und

500 gr Alkohol

mittels Tropftrichter zufließen gelassen.

Das abgeschiedene Aethylnitrit, in Alkohol gelöst, wurde mittels Scheidetrichter von der übrigen Masse getrennt. Versuche haben ergeben, dass es am günstigsten sei, zu dem in Alkohol gelösten m-Chlor-o-Toluidin auf 10 gr der Basis 80 gr Alkohol, 10 gr Aethylnitrit und 8 gr konzentrierter Schwefelsäure hinzuzufügen entsprechend auf je zwei Moleküle der Basis drei Moleküle Schwefelsäure. Stets wurden 50 gr der Basis auf einmal verarbeitet. Nach den früher angegebenen Verhältnissen wurden diese in 400 gr Alkohol gelöst, 40 gr reine konzentrierte Schwefelsäure dazugegeben und langsam in dem auf einem Wasserbade erhitzten, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mittels Tropftrichter 50 gr Aethylnitrit zufließen gelassen. Nachdem die heftige Einwirkung vorüber war, wurde noch ca. 1 Stunde erhitzt, die Hauptmenge des Alkohols dann abdestilliert, der dunkel gefärbte Rückstand mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Produkt mittels Wasserdampf übergetrieben und so das m-Chlortoluol als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Der abdestillierte Alkohol kann wieder zur Auflösung neuer Mengen Toluidin verwendet werden, doch muss man denselben schliesslich mit sehr viel Wasser versetzen, da er erhebliche Mengen des Produkts aufgelöst enthält, was sich schon am Geruch kundgibt. Ebenso wurde das Wasser, welches sich beim Ueberreiben der Basis in der Vorlage kondensiert hatte, wiederholt mit

¹⁾ Ann. 126, p. 71.

Aether ausgeschüttelt, die aetherische Lösung getrocknet, der Aether abdestilliert und so noch lohnenswerte Mengen m-Chlortoluol erhalten. Das etwas gelblich gefärbte Produkt wurde nun abermals aus alkalischer Lösung nochmals mit Wasserdampf behandelt, um Kresole und aetherartige Verbindungen des Kresols zu entfernen, sodann mit Zinnchlorür und Salzsäure geschüttelt und aus der sauren Lösung, mittels Wasserdämpfen übergetrieben, vollkommen farblos erhalten. Auch hier hatte sich die Erfahrung bewahrheitet, dass die Eliminierung der Amidogruppe in der ortho-Stellung am schlechtesten, besser in der para-, am besten jedoch in der meta-Stellung vor sich geht. Da sich hier die Amidogruppe zum Chlor in der para-Stellung befand, ging der Prozess hier viel glatter vor sich und lieferte nicht so viel harzige Produkte, als das entsprechende Bromprodukt. Auf diese Weise wurden 50 gr reines m-Chlortoluol erhalten.

Bei $B_0 = 756,52$ mm siedet es bei $162,20^\circ$.

Dieses Produkt begann sich beim Erhitzen bald gelblich zu färben, doch auch hier ergaben wiederholte Versuche übereinstimmende Resultate und nichts liess auf eine dadurch erfolgte Störung schliessen.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
112,46	99,64	0,99404	126,92
114,48	100,55	0,99254	127,11
203,61	117,09	0,97564	129,31
205,81	117,20	0,97560	129,31
288,58	127,72	0,96402	130,87
290,92	127,92	0,96398	130,87
373,95	136,24	0,95500	132,10
379,90	137,29	0,95310	132,37
470,41	144,49	0,94628	133,32
470,78	144,49	0,94606	133,35
565,94	151,17	0,93870	134,40
573,74	151,28	0,93822	134,47
649,38	156,09	0,93315	135,20
661,80	156,50	0,93259	135,28
756,52	162,20	0,92723	136,06
766,67	162,59	0,92652	136,16

meta-Bromtoluol $C_6H_4CH_3.Br$ M.G. = 170,55.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde das billigere p-Toluidin als Ausgangsprodukt gewählt und weder der von *Grete*¹⁾ noch der von *Wroblesky*²⁾ vorgeschlagene Weg eingehalten. 500 gr p-Toluidin wurden auf bekannte Weise in p-Acettoluid verwandelt, dieses durch Umkrystallisieren gereinigt und so ein Produkt erhalten, das bei 153° C. schmolz.

Riche und *Bérard*³⁾ geben den Schmelzpunkt dieser Substanz zu 145° C. an. Das p-Acettoluid wurde dann in so viel 50 % Essigsäure gelöst, dass sich auch in der Kälte nichts davon ausschied und die theoretische Menge Brom hinzugefügt.

Versuche ergaben, dass für je 10 gr p-Acettoluid 200 gr Essigsäure erforderlich seien, zu welchem 11 gr vorher mit dem gleichen Gewichte Essigsäure versetzten Brom mittels Tropftrichter zufließen gelassen wurden. Nachdem das Ganze eine Zeit sich selbst überlassen worden, wurde das m-Brom-p-Acettoluid in Form feiner weisser Nadeln durch Wasser gefällt, von der Flüssigkeit abfiltrirt und trocknen gelassen. Nach dem Trocknen wurde das Produkt aus Wasser umkrystallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 118° C. Der Gang wird etwas vereinfacht, indem das Umkrystallisieren erspart und auch an Essigsäure viel weniger gebraucht wird, wenn man nach der Bromierung das Ganze über eine Nacht in der Kälte stehen lässt. Es krystallisiert dann der grösste Theil der reinen Bromverbindung in schönen, grossen, glänzenden Krystallen aus, während die Mutterlauge zur Auflösung neuer Mengen p-Acettoluid verwendet werden kann. Es empfiehlt sich aber, die Mutterlauge nicht öfter als dreimal zu verwenden, da sonst die Ausbeute an m-Brom-p-Acettoluid bedeutend herabgemindert wird. Die letzte Mutterlauge wird dann auch mit Wasser gefällt und nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren erhält man auch hier noch ein ganz reines Produkt. Die Verseifung des m-Brom-p-Acettoluid's geschah ganz wie bei dem entsprechenden Chlorderivat. Die Krystalle vom m-Brom-p-Toluidinchlorhydrat wurden von der Mutterlauge abgesaugt, mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und getrocknet. Um die kleinsten Spuren beigemengten Dibromtoluidins

¹⁾ Ann. 177, p. 231.

²⁾ Ann. 168 p. 155.

³⁾ Compt. rend. LVII, 54.

zu entfernen, wurde die Masse in kaltem Wasser gelöst, wobei sich nur das m-Brom-p-Toluidinchlorhydrat auflöst, während das Dibromprodukt ungelöst zurückbleibt. Beim Konzentrieren der Lösung durch Eindampfen derselben schieden sich auch hier noch kleine Mengen des Dibromids in Form von Flocken aus, was beweist, dass sich dennoch in der grossen Menge Wasser, die zum Lösen des m-Brom-p-Toluidinchlorhydrats notwendig waren, Spuren des Dibromides auflösten. Sobald sich nun diese Flocken zeigten, wurde die Flüssigkeit durch ein Faltenfilter filtriert; dies war einigemal erforderlich. War die Lösung genügend eingeeengt, so wurde sie, noch heiss, mit konzentrierter Salzsäure versetzt und es wurde so das salzsaure m-Brom-p-Toluidin rein erhalten. Aus 500 gr p-Toluidin erhielt ich 615 gr p-Acettoluid, das ebenfalls in Portionen zu je 50 gr verarbeitet wurde und daraus 580 gr m-Br-p-Acettoluid und aus diesem 430 gr m-Br-p-Toluidinchlorhydrat. Dieses wurde im Wasser aufgelöst und mit konzentrierter Sodalösung versetzt. Da sich das Salz in kaltem Wasser schwer löst, wurde heisses Wasser hinzugefügt, wobei ein Teil der Krystalle vor dem Zufügen der Sodalösung zu einem braunen Oel von penetrantem Geruch schmolz. Dieses Oel ging fast farblos mit Wasserdämpfen über. Um alles davon zu gewinnen, wurde so lange Wasserdampf eingeleitet, als noch etwas überging. Bei der Untersuchung erwies sich dieses Oel als meta-Brom-para-Toluidin. Das Salz dissoziierte also beim Auflösen in Wasser, rascher beim Einleiten mit Wasserdampf, teilweise, wobei die freie Basis übergeht und die Salzsäure zurückbleibt. Das salzsaure Salz fing bei 205° an, sich etwas zu bräunen, schmolz bei 210° teilweise und war bei 216° C. vollständig zersetzt. Die durch Sodalösung gefällte Basis wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen, der Aether wurde abdestilliert, die Basis über geglühter Pottasche längere Zeit stehen gelassen und dann abdestilliert. Sie ging bei 242° C. als farblose Flüssigkeit über. Es wurden 275 gr m-Br-p-Toluidin erhalten.

Die Amidogruppe wurde auf ganz dieselbe Weise weggeschafft, wie beim m-Cl-o-Toluidin und ebenso wurde auch die weitere Behandlung und Reinigung des m-Bromtoluols auf dieselbe Art ausgeführt. Ich erhielt so 125 gr m-Bromtoluol vom Siedepunkt $183,67^{\circ}$; $B_0 = 759,46$ mm. Dieses Produkt blieb auch beim öfteren Erhitzen vollkommen farblos.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
36,90	92,50	1,31997	129,21
54,83	99,94	1,31132	130,06
135,58	125,22	1,27915	133,33
156,10	128,22	1,27527	133,74
233,46	141,15	1,25851	135,52
242,07	142,30	1,25719	135,66
293,61	148,67	1,24852	136,60
334,54	153,58	1,24261	137,24
407,88	160,08	1,23364	138,25
422,77	161,42	1,23202	138,43
510,73	168,05	1,22240	139,52
537,93	169,80	1,21857	139,96
612,32	174,57	1,21229	140,68
670,81	178,38	1,20790	141,20
756,33	183,18	1,20095	142,01
759,46	183,67	1,20082	142,03

para-Chlortoluol $C_6H_4.CH_3.Cl$ M.G. = 126,16.

Die Darstellung des p-Chlortoluols aus p-Toluidin ist ganz identisch mit der des o-Chlortoluols aus dem o-Toluidin.

Es wurde nach dem Uebertreiben mit Wasserdämpfen behufs weiterer Reinigung, sowohl aus alkalischer als auch aus saurer Lösung wieder mit Wasserdämpfen destilliert.

In Anwendung kamen je:

675 gr Cu_2Cl_2

156 gr p-Toluidin

301 gr konz. HCl

900 gr H_2O

150 gr KNO_3 , gelöst in 270 gr H_2O

Da das von *Kahlbaum* bezogene p-Toluidin vollkommen rein war, wurde dasselbe ohne weitere Reinigung angewandt. Das p-Chlortoluol war farblos, hatte einen Siedepunkt bei $B_0 = 756,41$ mm von $162,30^\circ$. In der Winterkälte erstarrte es vollkommen zu schönen, langen, weissen Krystallen, was die vollständige Reinheit desselben beweist, da bei geringen Beimischungen, wie *Beilstein* anführt, das Krystallisieren verhindert wird. Ein Splitterchen eines Krystalls in eine eben abdestillierte Fraktion geworfen, machte dieselbe in kürzester

Zeit vollkommen erstarren. Herr Professor *Seubert* bestimmte den Schmelzpunkt und war so freundlich, mir mitzuteilen, dass sowohl Schmelz- als auch Erstarrungspunkt bei $7,4^{\circ}$ C. liegen, während *Hübner* und *Majert* ¹⁾ denselben zu $+6,5^{\circ}$ C. angeben.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
74,25	88,20	1,00006	126,08
94,59	94,60	0,99501	126,79
175,14	112,12	0,97697	129,13
189,66	114,86	0,97388	129,54
277,19	126,22	0,96174	131,18
289,77	127,92	0,96100	131,28
369,19	135,93	0,95235	132,47
374,77	136,04	0,95169	132,56
456,01	143,24	0,94373	133,68
459,46	142,82	0,94407	133,63
547,60	150,03	0,93685	134,66
566,10	150,76	0,93572	134,83
659,52	156,92	0,92897	135,81
662,74	157,23	0,92915	135,78
756,41	162,30	0,92360	136,60
763,87	162,49	0,92290	136,70

Schiff ²⁾ fand für eine Mischung von wenig ortho- und viel para-Verbindung 134,91. Dieser Wert fällt wohl zwischen die von mir gefundenen Werte für das ortho- und para-Chlortuol, doch liegt er dem o-Produkt viel näher, als der para-Verbindung. Das Präparat war von *Kahlbaum* bezogen und wahrscheinlich durch Chlorieren von Toluol hergestellt. Da hier keine einheitliche Substanz vorliegt, so scheint die Abweichung von den von mir gefundenen Werten eine Folge der Mischung zu sein; doch stimmen auch hier die Werte leidlich gut überein.

para-Bromtoluol $C_6H_4.Ch_3.Br$ M.G. = 170,55.

Das p-Bromtoluol war aus dem p-Toluidin auf dieselbe Weise gewonnen und gereinigt, wie das o-Bromtoluol aus dem o-Toluidin. Es erstarrte sofort nach dem Destillieren zu schönen, farblosen Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 26° C. zeigten.

¹⁾ B. 6, p. 794.

²⁾ Ann. 220, p. 71.

Hübner und *Wallach* ¹⁾ fanden denselben erheblich höher, zwischen 28—29° C. liegend.

Der Siedepunkt lag bei 183,57°; $B_0 = 758,05$ mm.

Absoluter Druck in mm auf 0° reduziert.	Siedepunkt in Gra- den des Luftther- mometers.	Spezifisches Ge- wicht.	Molekularvolumen.
59,00	102,18	1,30098	131,09
69,20	107,05	1,29218	131,99
141,74	125,82	1,26850	134,45
154,06	128,22	1,26459	134,86
229,66	140,52	1,25001	136,43
233,71	140,63	1,24920	136,53
320,46	151,49	1,23526	138,07
324,20	152,32	1,23477	138,12
421,74	161,43	1,22275	139,48
431,51	161,62	1,22214	139,55
532,08	169,51	1,21150	140,77
540,75	170,00	1,21040	140,90
623,46	174,87	1,20339	141,72
646,43	176,52	1,20120	141,98
758,05	183,57	1,19306	142,95
774,46	184,65	1,19195	143,08

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse.

Um die Abhängigkeit des Molekularvolumens einer Verbindung vom Druck sofort zu übersehen, ist es am besten, die graphische Methode zu wählen. Trägt man nämlich auf einer als Horizontalaxe angenommenen Geraden die Drucke, bei welchen die Molekularvolumen der Substanzen bestimmt wurden, von einem als Anfangspunkt gewählten Punkt auf, errichtet in den betreffenden Punkten Senkrechte, deren Längen gleich sind dem bei diesem Druck beobachteten Molekularvolumen, so erhält man eine Reihe von Punkten, durch deren Verbindung eine Kurve entsteht, welche uns die gesuchte Abhängigkeit erkennen lässt. So wurden die Kurven erhalten, die in Tafel II. gezeichnet sind. Aus dem Umstande, dass die Kurven stets eine steigende Tendenz haben, lässt sich sofort überblicken, dass bei allen diesen Kurven, also allen untersuchten Ver-

¹⁾ Ann. 154, p. 293.

bindungen, das Molekularvolumen mit wachsendem Druck steigt. Dieses Ansteigen der Kurven findet aber nicht in der Masse statt, als der Druck zunimmt, woraus sich wieder ergibt, dass der Druck rascher wächst, als das Molekularvolumen. Ganz das Gleiche war bei den *Neubeck'schen* Beobachtungen der Fall und es wurden auch des Vergleichs und der besseren Uebersicht wegen, zwei nach seinen Beobachtungen gezeichnete Kurven, die für das Benzol und Toluol in die Tafel aufgenommen und dort mit (N) bezeichnet. Wenn wir nun noch weitere Ergebnisse aus dem Bild, das uns die Kurven liefern, ableiten wollen, so findet man bei der Betrachtung der drei Kurven für das Chlor-Brom und Jodbenzol, dass die Kurve für das Brombenzol der des Chlorbenzols viel näher liegt, als dem Jodbenzol. Da in Bezug auf das Molekulargewicht das Brombenzol auch dem Chlorbenzol näher steht, wie das Jodbenzol und die Differenzen der Dichte umgekehrt zwischen Jod- und Brombenzol kleiner ist, als zwischen Brom- und Chlorbenzol, so ist es erklärlich, dass das Jodbenzol ein viel grösseres Molekularvolumen hat, als die beiden andern Verbindungen und die Kurve für das Brombenzol somit der für die Chlorverbindung näher liegt, als der Jodverbindung. Betrachten wir die andern Kurven, so muss es auffallen, dass zwischen den drei Isomeren der Chlor- und Bromverbindungen des Toluols eine vollständige Analogie herrscht. Sowohl bei den Chlor-, als auch bei den Bromtoluolen kommt zuerst die Kurve für die ortho-Verbindung. Dieser folgt in beiden Reihen in verhältnismässig grossem Abstand die für die meta-Verbindung und schliesslich, sehr nahe daran, die für die Paraverbindung. Von den drei Isomeren Chlor- und Bromtoluolen hat also stets die ortho-Verbindung das kleinste, die para-Verbindung das grösste Molekularvolumen. Das Molekularvolumen der meta-Verbindung fällt stets zwischen beide hinein, jedoch so, dass es der para-Verbindung viel näher kommt, wie der ortho-Verbindung. Dieselben Beziehungen hat bereits *Neubeck* für die von ihm untersuchten Substanzen gefunden und dürfte nach den Ergebnissen meiner Arbeit sich dieses Gesetz als ein allgemeines erweisen, nachdem es bereits für Verbindungen, welche die Gruppen NO_2 , NH_2 , CH_3 , Cl , Br enthalten, nachgewiesen ist. Diese Verhältnisse finden sich wieder, wenn wir die Substanzen bei irgend einem, nicht nur bei Atmosphärendruck vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden durch Interpolation die Werte für das Molekularvolumen ermittelt, die den fraglichen Drücken entsprechen. Dabei

gelangt man auf graphischem Wege auch hier rascher zum Ziel, als durch Rechnung. Um die Fehler möglichst klein zu machen, wurden die Kurven in ziemlich grossem Massstab gezeichnet, als Abscissen die gewünschten Drücke aufgetragen, in diesen Punkten die Ordinaten errichtet und dieselben dann abgemessen.

Auf diese Weise wurden die nachfolgenden Tabellen erhalten:

Tabelle I.

Molekularvolume

Absoluter Druck von	Benzol	Chlorbenzol	Brombenzol	Jodbenzol
160	90,32 1,72	108,30 1,85	113,52 1,73	122,73 1,84
260	92,04 1,04	110,15 1,25	115,25 1,35	124,57 1,33
360	93,08 0,70	111,40 1,02	116,60 1,04	125,90 1,19
460	93,78 0,72	112,42 0,96	117,64 0,99	127,09 0,88
560	94,50 0,66	113,38 0,88	118,63 0,81	127,97 0,93
660	95,16 0,54	114,26 0,48	119,44 0,74	128,90 1,00
760	95,70	114,74	120,18	129,90

Tabelle II.

Molekularvolume

Absoluter Druck von	Toluol	ortho- Chlortoluol	meta- Chlortoluol	para- Chlortoluol
160	111,34 1,75	126,62 2,06	128,39 1,99	128,82 1,95
260	113,09 1,34	128,68 1,49	130,38 1,54	130,77 1,55
360	114,43 1,15	130,17 1,21	131,92 1,28	132,32 1,32
460	115,58 0,91	131,38 1,07	133,20 0,95	133,64 1,14
560	116,49 0,83	132,45 0,95	134,35 1,00	134,78 0,85
660	117,32 0,82	133,40 0,88	135,35 0,75	135,73 0,90
760	118,14	134,28	136,10	136,63

Tabelle III.

Molekularvolumen

Absoluter Druck von	Toluol	ortho-Bromtoluol	meta-Bromtoluol	para-Bromtoluol
160	111,34 1,75	131,99 2,21	133,83 2,19	134,92 2,08
260	113,09 1,34	134,20 1,50	136,02 1,57	137,00 1,65
360	114,43 1,15	135,70 1,42	137,59 1,33	138,65 1,25
460	115,58 0,91	137,12 1,03	138,92 1,17	139,90 1,20
560	116,49 0,83	138,15 1,02	140,09 1,06	141,10 1,01
660	117,32 0,82	139,17 0,83	141,15 0,89	142,11 0,88
760	118,14	140,00	142,04	142,99

Aus der Tabelle I. ist zu entnehmen, dass die Differenzen im Molekularvolumen mit steigendem Druck abnehmen, was ja eine Folge der schon erwähnten Thatsache ist, dass das Volumen der Verbindung mit steigendem Druck nicht um gleich viel wächst, dass sich daher das Volumen nicht genau als die Summe der Volume der sie bildenden Elemente darstellen lässt.

Aus den Tabellen II. und III. ist das Gleiche zu ersehen, aber auch dies zeigen diese Tabellen, dass die hier besprochenen Thatsachen in bezug auf das Molekularvolumen der isomeren Verbindungen nicht nur für Atmosphärendruck, sondern für jeden beliebigen Druck Geltung haben.

Dies wurde bei anderer Gelegenheit schon von *Kopp* ¹⁾ hervorgehoben. Auch *Neubeck* hat in seiner schon öfter citierten Arbeit darauf hingewiesen, und um die Allgemeinheit dieser Gesetze besser hervortreten zu lassen, seien auch seine darauf bezug habende Ergebnisse hier angeführt.

So ist nach *Neubeck* das Molekularvolumen von:

	Absoluter Druck von 200 mm	Absoluter Druck von 450 mm	Absoluter Druck von 760 mm
ortho-Xylol	131,1 1,4	135,2 1,3	138,12 1,64
meta- „	132,5 0,8	136,5 0,7	139,76 0,69
para- „	133,3	137,2	140,45

¹⁾ Siehe dessen Schrift: Mémoire sur les volumes mol. des liquides, Heidelberg bei C. Winter 1886.

	Absoluter Druck von 200 mm	Absoluter Druck von 450 mm	Absoluter Druck von 760 mm
ortho-Nitrotoluol	134,9 1,4	139,0 1,6	142,35 1,67
meta- „	136,3 0,7	140,6 0,7	144,02 0,90
para- „	137,0	141,3	144,92
ortho-Toluidin	120,6 1,2	124,0 1,4	126,64 1,46
meta- „	121,8 0,5	125,4 0,5	128,10 0,58
para- „	122,3	125,9	128,68

Auch hier hat stets die para-Verbindung das grösste Molekularvolumen, nahe daran, aber kleiner, kommt das der meta-Verbindung, während das Molekularvolumen der ortho-Verbindung schon erheblich kleiner ist, als das der para-Isomeren. Aber noch von einer andern Seite her sollen die Ergebnisse unserer Arbeit betrachtet werden. Wenn man in einer Reihe gleich konstituierter Verbindungen vom Molekularvolumen der durch Chlor, Brom oder Jod substituierten Verbindung das Molekularvolumen der ursprünglichen Verbindung abzieht, so ergibt sich ein Wert, der als das Molekularvolumen des substituierten Bestandteils minus Wasserstoff betrachtet werden muss. Dabei kann dem Wasserstoff in der Verbindung welcher Wert immer zukommen. Damit entgehen wir auch der Gefahr irgend eine hypotetische Annahme für das Volum des Wasserstoffs machen zu müssen. Zieht man also z. B. vom Molekularvolumen des Chlorbenzols das des Benzols ab, ebenso bei den andern; vom Molekularvolumen des ortho-Chlortoluols das des Toluols u. s. w., und bezeichnen wir das Volum der Gruppe Chlor minus Wasserstoff etc. etc. mit $V(\text{Cl-H})$, $V(\text{Br-H})$ und falls das Volum dieser Gruppen sich aus Verbindungen ergeben hat, wo die Substituenten in der ortho-Beziehung zu einander stehen, mit $V_o(\text{Cl-H})$, $V_o(\text{Br-H})$ und ebenso bei der meta- und para-Stellung beziehungsweise mit $V_m(\text{Cl-H})$, $V_p(\text{Cl-H})$, so erhalten wir folgende Zusammenstellung:

Tabelle IV.

Absoluter Druck von	$V(\text{Cl-H})$	$V(\text{Br-H})$	$V(\text{J-H})$	$V_o(\text{Cl-H})$	$V_m(\text{Cl-H})$	$V_p(\text{Cl-H})$	$V_o(\text{Br-H})$	$V_m(\text{Br-H})$	$V_p(\text{Br-H})$
160	17,98	23,20	32,41	15,28	17,05	17,48	20,65	22,49	23,58
260	18,11	23,21	32,53	15,59	17,29	17,68	21,11	22,93	23,91

Absoluter Druck von	V(Cl-H)	V(Br-H)	V(J-H)	V _o (Cl-H)	V _m (Cl-H)	V _p (Cl-H)	V _o (Br-H)	V _m (Br-H)	V _p (Br-H)
360	18,32	23,52	32,82	15,74	17,49	17,89	21,27	23,16	24,22
460	18,64	23,86	33,11	15,80	17,62	18,06	21,54	23,34	24,32
560	18,88	24,13	33,47	15,96	17,96	18,29	21,66	23,60	24,61
660	19,10	24,28	33,74	16,08	18,03	18,41	21,85	23,83	24,79
760	19,04	24,48	34,20	16,14	17,96	18,49	21,86	23,90	24,85

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass das Molekularvolumen einer und derselben Gruppe in den verschiedenen Verbindungen verschieden ist. Das Molekularvolumen einer solchen Gruppe wird kleiner, falls schon ein Substituent vorhanden war, was ja schon oft beobachtet wurde. So ist das Molekularvolumen von V(Cl-H) und V(Br-H) aus den Benzolsubstitutionsprodukten durchwegs grösser, als das aus den Toluolverbindungen für dieselbe Gruppe sich ergebende. Betrachtet man die Isomeren, so findet man, dass die folgende Beziehung stattfindet, die wir kurz in der von uns gewählten Bezeichnungsweise ausdrücken wollen:

$$V_o(\text{Cl-H}) < V_m(\text{Cl-H}) < V_p(\text{Cl-H})$$

Dasselbe ist bei den Bromverbindungen der Fall.

Berechnen wir nun die Volume der substituierenden Gruppen minus Wasserstoff bei dem absoluten Druck von 760 mm, indem wir für die Amido-, Nitro- und Methylgruppe die Werte aus den in der *Neubeck'schen* Abhandlung untersuchten Verbindungen ableiten, so lässt sich folgende Zusammenstellung machen:

Substanz	Molekularvolumen	Absoluter Druck = 760 mm
C ₆ H ₅ H	95,70	
C ₆ H ₅ .NH ₂	106,25	V(NH ₂ -H) = 10,55
C ₆ H ₅ .Cl	114,74	V(Cl-H) = 19,04
C ₆ H ₅ CH ₃	118,14	V(CH ₃ -H) = 22,44
C ₆ H ₅ Br	120,18	V(Br-H) = 24,48
C ₆ H ₅ NO ₂	121,88	V(NO ₂ -H) = 26,18
C ₆ H ₅ J	129,90	V(J-H) = 34,20

Ist nun in einer Verbindung bereits ein Substituent vorhanden, so wird das Molekularvolumen für die einzelnen Gruppen V(NH₂-H) V(NO₂-H) durchwegs kleiner, doch ist es nicht gleich, in welche Beziehung die neu eintretende Gruppe zur bereits vorhandenen tritt. Nehmen wir an, es wäre bereits die Methyl-Gruppe vorhanden, führen wir also in das Toluol substituierende Gruppen ein und lassen

wir die neuen Gruppen zur CH_3 Gruppe in die ortho-Beziehung treten, so ergibt sich, ein absoluter Druck von 760 mm vorausgesetzt:

Substanz	Molekularvolumen	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	118,14	
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	126,64	$V_o(\text{NH}_2\text{-H}) = 8,50$
$\text{o-C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$	134,28	$V_o(\text{Cl-H}) = 16,14$
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	138,12	$V_o(\text{CH}_3\text{-H}) = 19,98$
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Br}$	140,00	$V_o(\text{Br-H}) = 21,86$
$\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}_2$	142,35	$V_o(\text{NO}_2\text{-H}) = 24,21$

Bildet man nun die Differenzen zwischen diesen Werten und den obigen, bestimmt man also die Werte von $V(\text{NH}_2\text{-H}) - V_o(\text{NH}_2\text{-H})$ u. s. w. und bezeichnet diese Differenz kurz mit $V - V_o$, so ergeben sich für die einzelnen Gruppen folgende Werte:

Gruppe — H	$V - V_o$
NH_2	2,05
Cl	2,90
CH_3	2,46
Br	2,62
NO_2	1,97
	2,40 im Mittel

d. h. tritt in das Toluol die Amido-, Chlor-, Methyl-, Brom- oder Nitro-Gruppe ein und stehen diese Substituenten zur vorhandenen Methylgruppe in der ortho-Beziehung, so wird das Molekularvolumen der respektiven Gruppen minus Wasserstoff stets ungefähr um 2,40 Einheiten kleiner.

Sehen wir, wie die Molekularvolumen dieser Gruppen minus Wasserstoff beeinflusst werden, wenn sie zur Methyl-Gruppe in die meta-Beziehung treten. Zu diesem Zwecke betrachten wir das Molekularvolumen der meta-Substitutionsprodukte und vergleichen dieselben mit dem Molekularvolumen des Toluols wieder bei dem Druck einer Atmosphäre.

Substanz	Molekularvolumen	
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	118,14	
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$	128,10	$V_m(\text{NH}_2\text{-H}) = 9,96$
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{Cl}$	136,10	$V_m(\text{Cl-H}) = 17,96$
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$	139,76	$V_m(\text{CH}_3\text{-H}) = 21,62$
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{Br}$	142,04	$V_m(\text{Br-H}) = 23,90$
$\text{m-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$	144,02	$V_m(\text{NO}_2\text{-H}) = 25,88$

Vergleichen wir nun diese Volume V_m einerseits mit V_o und

andererseits mit V , so erhalten wir, unter Beibehaltung der früheren Bezeichnung, folgende Zahlen:

Gruppe — H	$V_m - V_o$	$V - V_m$
NH ₂	1,46	0,59
Cl	1,82	1,08
CH ₃	1,64	1,18
Br	2,04	0,58
NO ₂	1,67	0,30
Mittel: 1,93		

Die Zahlen für $V - V_m$ sind sehr klein und zeigen daher relativ grosse Schwankungen, so dass man nicht berechtigt ist, einen Durchschnittswert anzunehmen. Wohl aber zeigen die Werte von $V_m - V_o$ eine gewisse Regelmässigkeit. Wir ersehen aus diesen Zahlen, dass, wenn die genannten Gruppen zur Methylgruppe in die meta-Beziehung treten, das ursprüngliche Volumen wohl verkleinert wird, dass es aber um ungefähr 1,93 Einheiten grösser ist, als bei den gleichen Gruppen in der ortho-Stellung. Betrachten wir auch noch die Körper der para-Reihe unter den gleichen Verhältnissen.

Substanz	Molekularvolumen	
C ₆ H ₅ . CH ₃	118,14	
p-C ₆ H ₄ . CH ₃ . NH ₂	128,68	$V_p(\text{NH}_2 - \text{H}) = 10,54$
p-C ₆ H ₄ . CH ₃ . Cl	136,63	$V_p(\text{Cl} - \text{H}) = 18,49$
p-C ₆ H ₄ . CH ₃ . CH ₃	140,45	$V_p(\text{CH}_3 - \text{H}) = 22,31$
p-C ₆ H ₄ . CH ₃ Br	142,99	$V_p(\text{Br} - \text{H}) = 24,85$
p-C ₆ H ₄ . CH ₃ . NO ₂	144,92	$V_p(\text{NO}_2 - \text{H}) = 26,78$

Bildet man nun wieder die Differenzen zwischen $V - V_p$, $V_p - V_m$ und $V_p - V_o$, so ergeben sich die folgenden Werte:

Gruppe — H	$V - V_p$	$V_p - V_m$	$V_p - V_o$
NH ₂	+ 0,01	0,58	2,04
Cl	+ 0,55	0,53	2,35
CH ₃	+ 0,13	0,69	2,33
Br	— 0,37	0,95	2,99
NO ₂	— 0,60	0,90	2,57
Mittel:		0,53	2,46

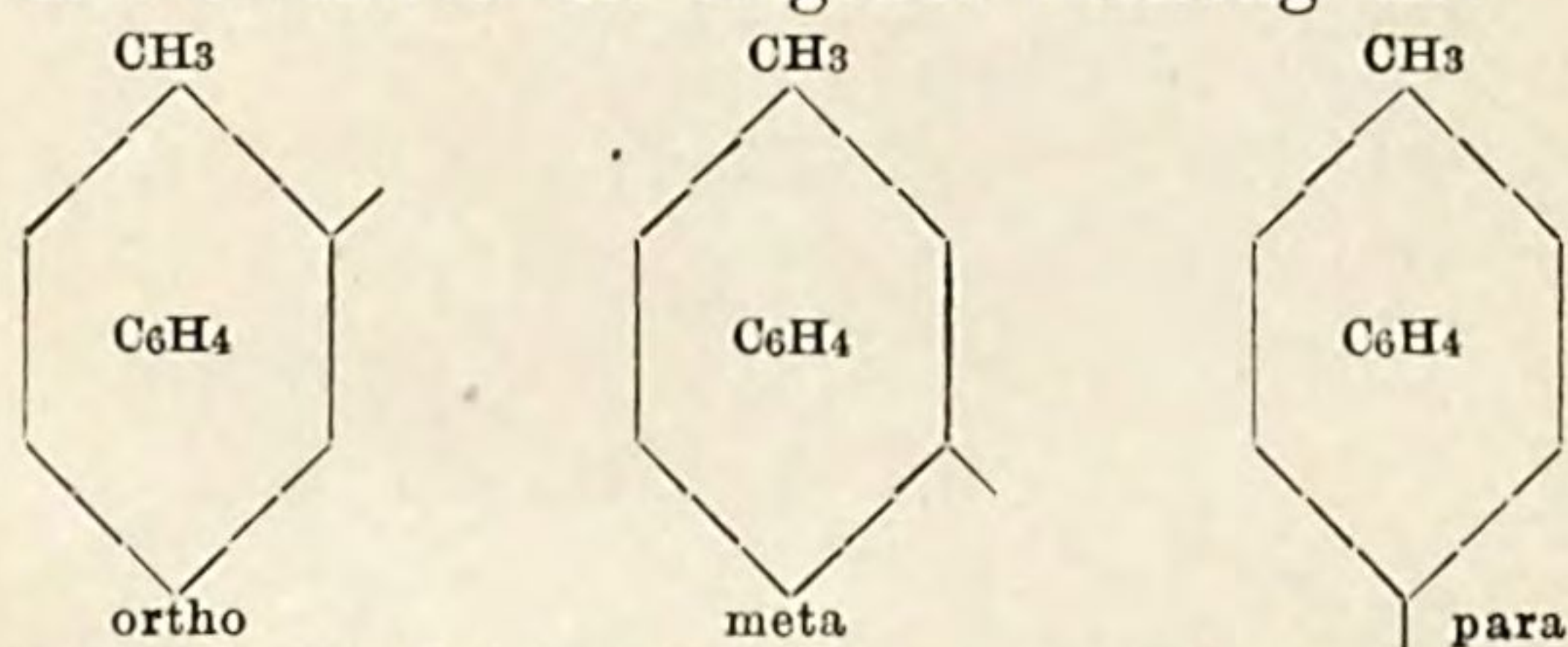
Die Zahlen für $V - V_p$ sind wieder, da sie sehr klein sind, relativ grossen Schwankungen unterworfen. Doch zeigen sie, dass das Molekularvolumen der Gruppe minus Wasserstoff in der para-Stellung schon dem ursprünglichen Werte sehr nahe kommt; die Differenzen sind bald positiv, bald negativ, jedoch sehr klein. Aus

dem Werte für $V_p - V_m$ können wir entnehmen, dass das Molekularvolumen der betrachteten Differenz in der para-Stellung um ca. 0,53 Einheiten grösser ist, als in der meta- und ebenso durchschnittlich um 2,46 Einheiten grösser, als wenn diese Gruppen in der ortho-Stellung sich befinden.

Fassen wir das gesamte Resultat nochmals zusammen, so lässt sich sagen, dass die Substitution der Amido-, Chlor-, Methyl-, Brom- und Nitro-Gruppe im Toluol in der ortho-Beziehung stets eine Verkleinerung des Volums dieser Gruppe minus Wasserstoff zur Folge hat, die im Mittel 2,4 Einheiten für jede derselben beträgt. In der meta-Stellung ist der Einfluss der Methyl-Gruppe auf das Volumen des Substituenten minus Wasserstoff schon bedeutend kleiner und in der para-Stellung ist er kaum noch wahrnehmbar.

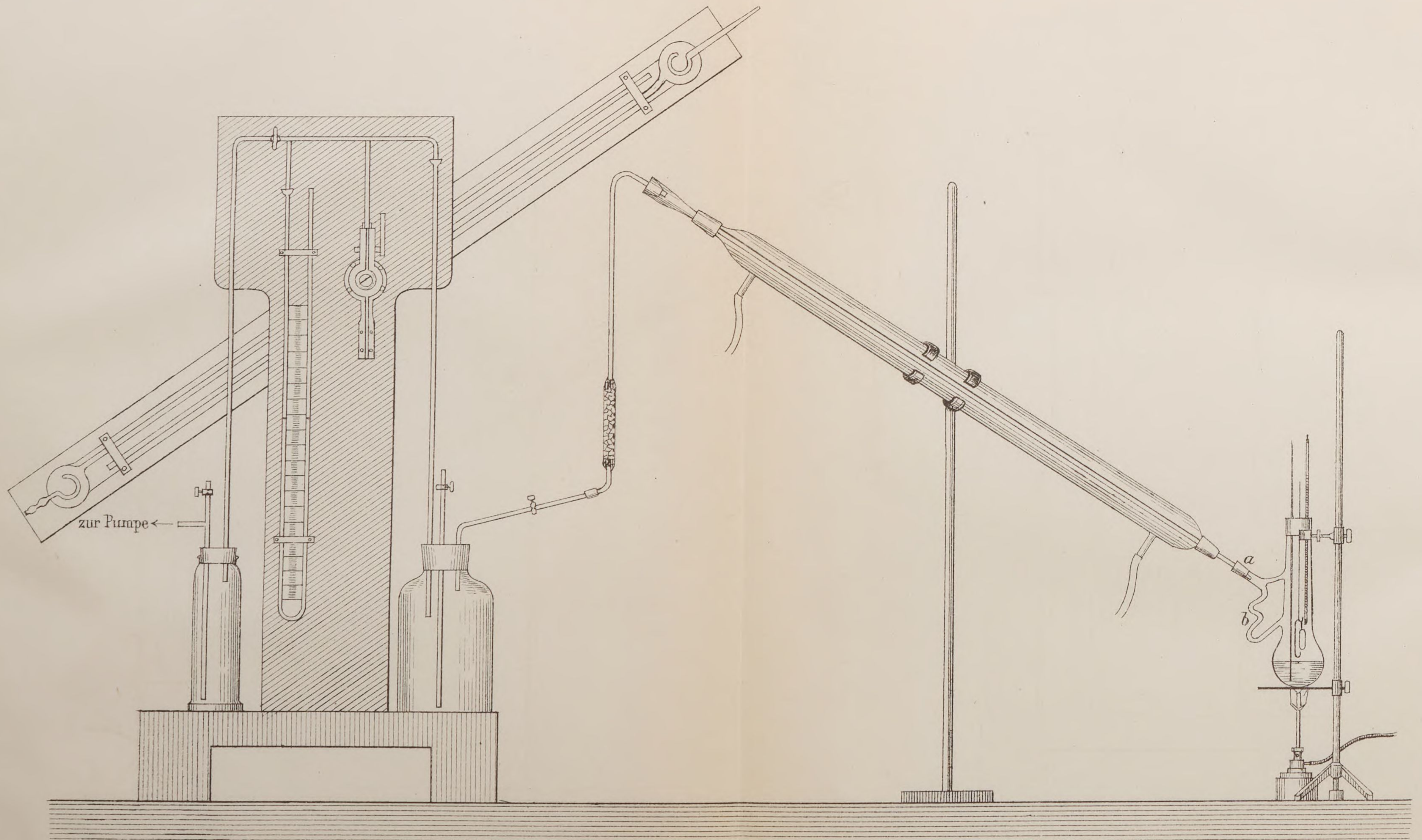
Obgleich ich es nicht wagen will, auf Grund dieser Arbeit irgend welche Schlüsse spekulativer Art zu machen, so möchte ich doch die Erklärung dieser Thatsachen, wie sie sich mir aufdrängt, mitteilen, ohne aber derselben irgend welche Bedeutung beizumessen.

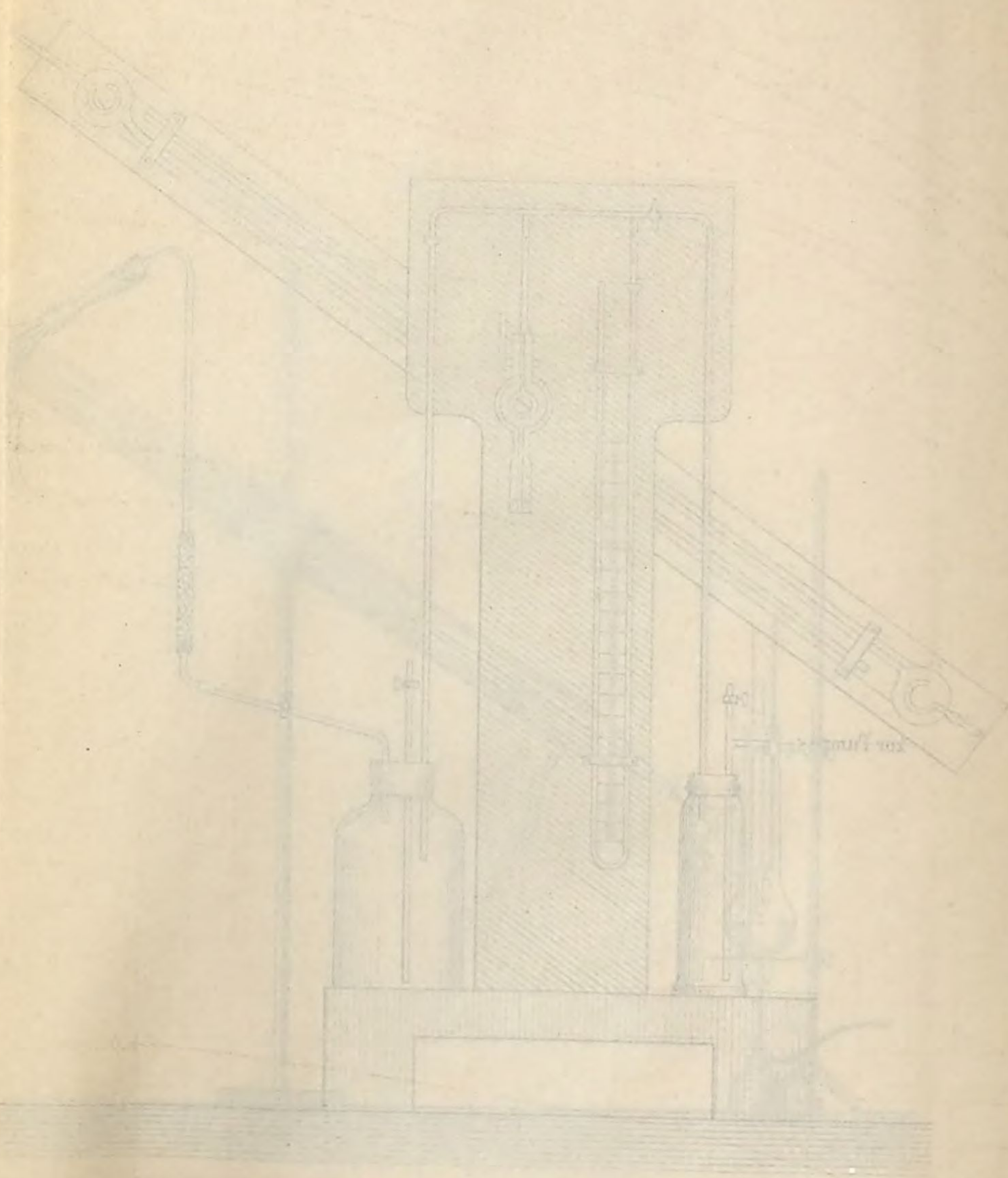
Im Benzolschema, wie es von *Kekulé* aufgestellt wurde, nehmen wir für die drei Isomeren die folgende Stellung an:

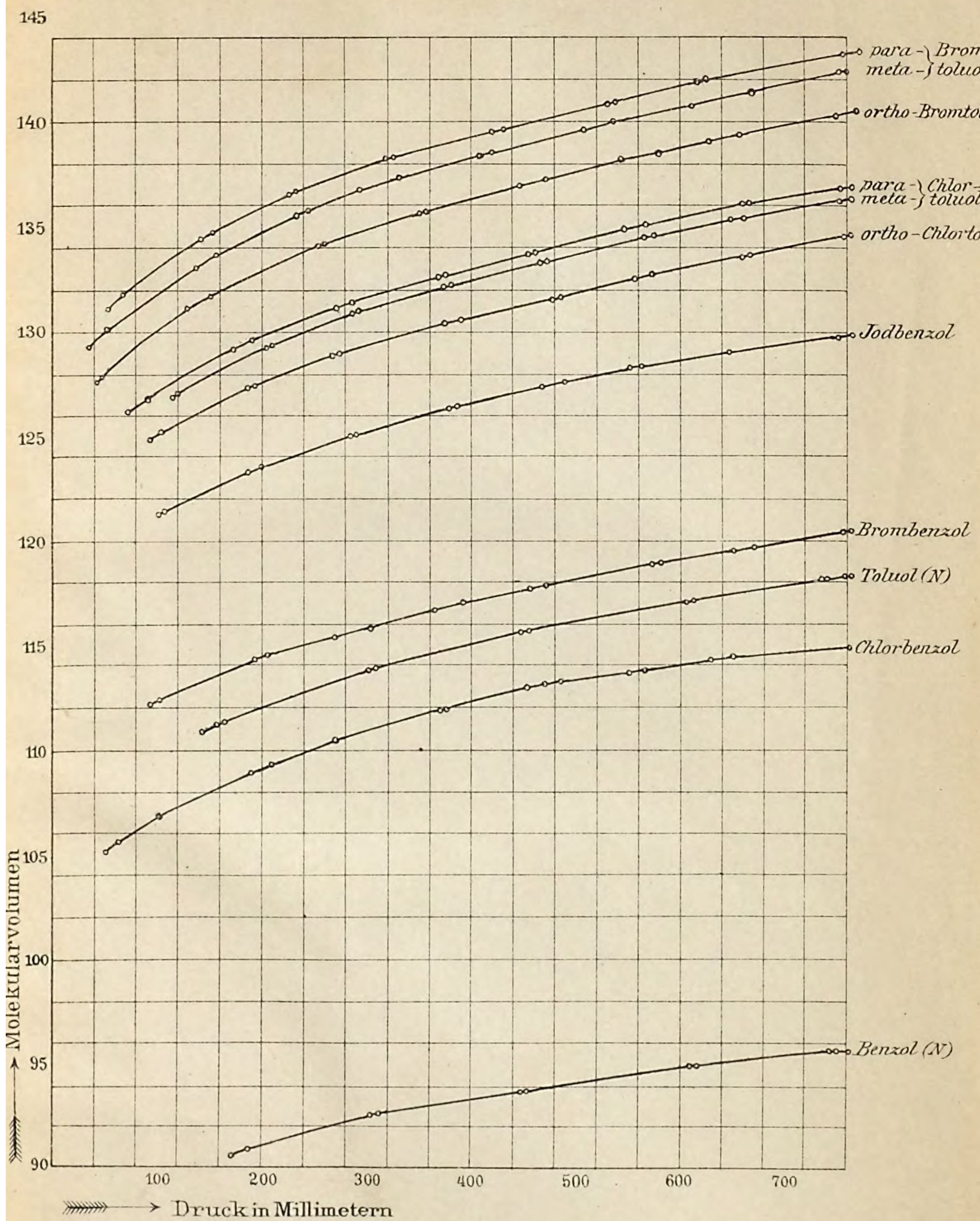


Wenn nun das Molekül sich bewegt, so ist ersichtlich, dass es durch den Substituenten in der ortho-Stellung an seiner Bewegung sehr gehemmt wird, sofern man annimmt, dass die Schablone die räumliche Anordnung der Gruppen ebenfalls berücksichtigt.

Dass diese Hemmung der freien Bewegung sich in einer Verkleinerung des Volums bemerkbar machen werde, könnte wohl angenommen werden. In der meta-Beziehung mag der Substituent die Bewegung des Moleküls noch etwas beeinflussen, dagegen vermag der Substituent in der para-Stellung scheinbar fast gar keine Störung zu verursachen, was mit den gefundenen Thatsachen sich ganz ungezwungen in Einklang bringen liesse.







Feitler, Siegmund

Ueber die Molekularvolumina einiger Substitutionsprodukte aromatischer
Kohlenwasserstoffe

Tübingen 1889

Diss.chem. 9-57/62#Beibd.62

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11825809-1